

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC915 U.S. PTO

09/667527



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月22日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第268505号

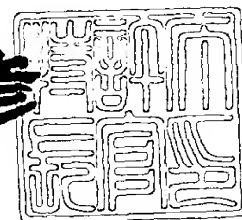
出願人
Applicant(s):

シャープ株式会社

2000年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3052752

【書類名】 特許願

【整理番号】 167154

【提出日】 平成11年 9月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/20
C30B 29/06
H01L 21/268
H01L 27/12

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 牧田 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 坂本 弘美

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 守口 正生

【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100084146

【弁理士】

【氏名又は名称】 山崎 宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003079

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁表面を有する基板上に形成された非晶質ケイ素膜に、この非晶質ケイ素膜の結晶化を促進する触媒元素を添加する元素添加工程と、

上記非晶質ケイ素膜に、加熱処理を施して結晶成長を行わせ、微小な非晶質領域が残存した状態で結晶成長を停止させる第 1 結晶工程と、

上記微小な非晶質領域が残存した状態で結晶成長を停止させたケイ素膜に対して、強光を照射し、さらに結晶化させる第 2 結晶工程とを少なくとも有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 絶縁表面を有する基板上に、非晶質ケイ素膜の結晶化を促進する触媒元素を添加する元素添加工程と、

上記触媒元素が添加された基板上に、非晶質ケイ素膜を形成するケイ素膜形成工程と、

上記非晶質ケイ素膜に、加熱処理を施して結晶成長を行わせ、微小な非晶質領域が残存した状態で結晶成長を停止させる第 1 結晶工程と、

上記微小な非晶質領域が残存した状態で結晶成長を停止させたケイ素膜に対して、強光を照射し、さらに結晶化させる第 2 結晶工程とを少なくとも有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 に記載の半導体装置の製造方法において、

上記第 1 結晶工程における結晶成長は、

上記元素添加工程において上記非晶質ケイ素膜表面あるいは絶縁表面を有する基板表面に添加される触媒元素の量によって制御されることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の半導体装置の製造方法において、

上記非晶質ケイ素膜表面あるいは絶縁表面を有する基板表面に添加される触媒元素の量は、表面濃度で $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 または 2 に記載の半導体装置の製造方法において、
上記第 1 結晶工程後に得られる微小な非晶質領域のケイ素膜全体に対する平面的な面積比が 1 0 ～ 5 0 % であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の半導体装置の製造方法において、
上記第 1 結晶工程後に得られる微小な非晶質領域のケイ素膜全体に対する平面的な面積比が 2 0 ～ 4 0 % であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 または 2 に記載の半導体装置の製造方法において、
上記第 1 結晶工程後に得られるケイ素膜は、
結晶化領域中に微小な非晶質領域が散在しており、個々の非晶質領域(未結晶化領域)の平面的な大きさは 5 μm 以下であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 または請求項 2 に記載の半導体装置の製造方法において、

上記第 1 結晶工程後に得られるケイ素膜の結晶化領域は、個々の結晶粒径が 5 μm 以下の多結晶シリコンで構成されていることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 つに記載の半導体装置の製造方法において、

上記非晶質ケイ素膜は水素を含有し、その膜中の水素濃度は、3 原子%乃至 2 5 原子%であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 1 0】 請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法において、
上記水素を含有する非晶質ケイ素膜は、加熱温度 4 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 以下のプラズマ C V D 法により作成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 乃至 1 0 に記載の半導体装置の製造方法において、
上記第 1 結晶工程における加熱処理は、
非晶質ケイ素膜自体による結晶核の自然発生が起こらず、触媒元素による結晶核のみが発生し、触媒元素による結晶成長のみが進行するような温度にて行われることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 請求項 11 に記載の半導体装置の製造方法において、
上記第 1 結晶工程における加熱処理の温度を、520℃乃至 570℃の範囲に
設定したことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 請求項 1 または請求項 2 に記載の半導体装置の製造方法に
おいて、

上記第 2 結晶工程は、
非晶質領域が結晶化領域の結晶性を反映して結晶化されると共に、結晶化領域
の元の結晶性が失われないような範囲の強光照射強度で行われることを特徴とす
る半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 請求項 13 に記載の半導体装置の製造方法において、
上記第 2 結晶工程は、
強光として、波長 400nm 以下のエキシマレーザー光を用い、ケイ素膜表面
に対するエネルギー密度が $200 \sim 450 \text{ mJ/cm}^2$ となる範囲内で照射を行
うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 15】 請求項 1 乃至 14 に記載の半導体装置の製造方法において
、
上記非晶質ケイ素膜の結晶化を促進する触媒元素として、少なくともニッケル
元素を用いることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 16】 請求項 1 または 2 に記載の半導体装置の製造方法において
、
上記第 2 結晶工程の後、上記ケイ素膜中に残存する触媒元素の大部分を、半導
体素子の能動(チャネル)領域となる領域以外の領域に移動させる触媒元素移動工
程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、半導体装置の製造方法に関し、さらに詳しく言えば、非晶質ケイ
素膜を結晶化した結晶性ケイ素膜を活性領域とする半導体装置の製造方法に関す
る。特に、この発明は、絶縁表面を有する基板上に設けられた薄膜トランジスタ

(T F T)を用いた半導体装置に有効であり、アクティブマトリクス型の液晶表示装置、密着型イメージセンサー、三次元 I C などに利用できる。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、大型で高解像度の液晶表示装置、高速で高解像度の密着型イメージセンサー、三次元 I C などへの実現に向けて、ガラス等の絶縁基板上や、絶縁膜上に高性能な半導体素子を形成する試みがなされている。これらの装置に用いられる半導体素子には、薄膜状のケイ素半導体を用いるのが一般的である。薄膜状のケイ素半導体としては、非晶質ケイ素半導体(a - S i)からなるものと結晶性を有するケイ素半導体からなるものの2つに大別される。

【 0 0 0 3 】

非晶質ケイ素半導体は作製温度が低く、気相法で比較的容易に作製することが可能で量産性に富むため、最も一般的に用いられているが、導電性等の物性が結晶性を有するケイ素半導体に比べて劣るため、今後、より高速特性を得るためには、結晶性を有するケイ素半導体からなる半導体装置の作製方法の確立が強く求められていた。尚、結晶性を有するケイ素半導体としては、多結晶ケイ素、微結晶ケイ素等が知られている。

【 0 0 0 4 】

これら結晶性を有する薄膜状のケイ素半導体を得る方法としては、以下の(1)～(3)の方法が知られている。

【 0 0 0 5 】

(1) 成膜時に結晶性を有する膜を直接成膜する方法。

【 0 0 0 6 】

(2) 非晶質の半導体膜を成膜しておき、レーザー光のエネルギーにより結晶性を有せしめる方法。

【 0 0 0 7 】

(3) 非晶質の半導体膜を成膜しておき、熱エネルギーを加えることにより結晶性を有せしめる方法。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、上記(1)の方法では、成膜工程と同時に結晶化が進行するので、大粒径の結晶性ケイ素を得るにはケイ素膜の厚膜化が不可欠であり、良好な半導体物性を有する膜を基板上に全面に渡って均一に成膜することが技術上困難である。

【0009】

また、上記(2)の方法では、溶融固化過程の結晶化現象を利用するので、小粒径ながら粒界が良好に処理され、高品質な結晶性ケイ素膜が得られるが、現在最も一般的に使用されているエキシマレーザーを例にとると、未だ十分な安定性のものが得られていない。したがって、大面積基板の全面を均一に処理するのは困難であり、ハード面でのさらなる技術向上が望まれる。

【0010】

また、上記(3)の方法は、上記(1),(2)の方法と比較すると基板内の均一性および安定性においては有利であるが、600℃で30時間程の長時間にわたる加熱処理が必要であり、処理時間が長く、スルー・プットが低いという問題点がある。また、結晶性を向上させる手段として、さらに1000℃程度の高温で酸素雰囲気にて加熱処理を施すような手法も用いられているが、安価なガラス基板が使用できるプロセスでは無く、また、素子特性としてもTFTにおいて電界効果移動度 $100\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の低い特性しか得られていない。

【0011】

これらの方法に対して、上記(3)の方法を改善し、高品質な結晶性ケイ素膜を得る方法が、特開平6-244103号公報で提案されている。この方法では、非晶質ケイ素膜の結晶化を助長する触媒元素を利用することで、加熱温度の低温化および処理時間の短縮、そして結晶性の向上を図っている。具体的には、非晶質ケイ素膜の表面にニッケルやパラジウム等の金属元素を微量に導入させ、しかる後に加熱を行うものである。

【0012】

この低温結晶化のメカニズムは、まず金属元素を核とした結晶核発生が早期に起こり、その後その金属元素が触媒となって結晶成長を助長し、結晶化が急激に進行することで理解される。そういった意味で以後これらの金属元素を触媒元素

と呼ぶ。これらの触媒元素により結晶化が助長されて結晶成長した結晶性ケイ素膜は、通常の固相成長法で結晶化した結晶性ケイ素膜の一つの粒内が双晶構造であるのに対して、その粒内は何本もの柱状結晶ネットワークで構成されており、それぞれの柱状結晶内部はほぼ理想的な単結晶状態となっている。

【0 0 1 3】

また、特開平 7 - 2 2 1 0 1 7 号公報では、触媒元素を非晶質ケイ素膜に導入した後、わずかな時間の加熱処理を行い、結晶核のみを形成し、その後レーザー光を照射して結晶化を行わせている。

【0 0 1 4】

【発明が解決しようとする課題】

上記触媒元素を用い結晶化されたケイ素膜は、良好な結晶性を有してはいるが、各結晶粒内には欠陥が多い。したがって、本発明の目的とする高性能半導体装置の活性層に用いるケイ素膜としては、より結晶欠陥を低減させた高品質な結晶性ケイ素膜が望まれる。結晶性をより高めるためには、触媒元素を用いて結晶化した後に、更に高温(800~1100℃)で酸化雰囲気中で熱処理する方法と、レーザー光を照射する方法とがある。前者(高温酸化熱処理)では、いわゆる高温プロセスになり、安価なガラス基板を使用することはできない。

【0 0 1 5】

このため、安価なガラス基板を用いることを前提とすれば、後者(レーザー光照射)の方法を用いることになる。触媒元素を導入し加熱することにより結晶化された結晶性ケイ素膜は、幅 800~1000 Å の柱状結晶のネットワーク状態により、それぞれの結晶粒が構成されている。個々の柱状結晶内部は単結晶状態であるが、これらの柱状結晶の曲がりや分岐などにより転位などの結晶欠陥が結晶粒内に多数存在する。レーザー照射は、この良好な結晶性を有する柱状結晶成分を元に、結晶粒内の欠陥を消滅させることを目的とするが、現実には、非常に難しい。

【0 0 1 6】

実際に、触媒元素により結晶化された結晶性ケイ素膜にレーザー照射すると、低いレーザーパワーでは、ほとんど効果がなく、元の結晶状態をほぼ維持するだ

けで大きくは改善されない状態となる。一方、高いレーザーパワーでは、元の結晶状態がリセットされ、レーザーのみにより結晶化されたのと同様の状態になる。上記低いレーザーパワーを高いレーザーパワーの中間状態を形成するのは非常に難しく、レーザーパワーのマージンが全く無い。

【0017】

その結果、触媒元素により結晶化された結晶性ケイ素膜に、さらにレーザー光を照射して結晶性を改善してTF Tの活性領域を形成するのは困難である。すなわち、上記レーザー光を照射した場合でも、そのTF Tの特性は、レーザー照射無しで、触媒元素による結晶化のみで形成した場合とほとんど差のない電流駆動能力の低い特性になるか、レーザー照射のみで結晶化した場合と同様の電流駆動能力はそこそこあるが特性ばらつきの大きな特性になるかのいずれかである。すなわち、上記従来の方法のまま、触媒元素により結晶化されたケイ素膜にさらにレーザー光を照射しても、それ以上の大きな改善を行うことはできなかったのである。

【0018】

上記特開平7-221017号公報では、触媒元素を非晶質ケイ素膜に導入した後、わずかな時間の加熱処理を行い、結晶核のみを形成し、その後レーザー光を照射して結晶化を行わせている。すなわち、メインの結晶化はレーザー光の照射により行うもので、レーザー照射による効果を十分に引き出すには適している。しかしながら、結晶核の形成を十分に制御するのが難しく、現実の運用面では、このような方法を用いるのは困難である。

【0019】

そこで、この発明の目的は、上述の問題点を解決し、絶縁表面を有する基板上に、高性能でばらつきの少ない半導体装置を歩留まり良く、簡便な方法で作製できる半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、この発明の半導体装置の製造方法は、絶縁表面を有する基板上に形成された非晶質ケイ素膜に、この非晶質ケイ素膜の結晶化を促進

する触媒元素を添加する元素添加工程と、

上記非晶質ケイ素膜に、加熱処理を施して結晶成長を行わせ、微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存した状態で結晶成長を停止させる第 1 結晶工程と、

上記微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存した状態で結晶成長を停止させたケイ素膜に対して、強光を照射し、さらに結晶化させる第 2 結晶工程とを少なくとも有することを特徴としている。

【 0 0 2 1 】

本発明者らは、触媒元素を用いて結晶化されたケイ素膜のミクロ的な結晶性の良さに注目し、それを上手く引き出すことで、より高品質で均一性に優れた結晶性ケイ素膜が得られないかと考え、日夜研究を重ねた。そして、ついにその方法を見い出した。本発明らが見い出したその方法とは、非晶質ケイ素膜に触媒元素を添加し、加熱処理により上記非晶質ケイ素膜の結晶成長を行わせるのであるが、完全に結晶化させるのではなく、微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存した状態で結晶成長を停止させる。そして、このような微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存し、結晶化領域と混在した状態で、ケイ素膜に強光を照射し、さらに結晶化させるものである。

【 0 0 2 2 】

これに対し、従来から行われていた方法では、触媒元素を用いて非晶質ケイ素膜を完全に結晶化させることが前提で、その後、レーザー光などの強光照射を行い、その結晶性の向上を図っていた。しかし、この方法では、上述のように十分な効果が無い。

【 0 0 2 3 】

これに対し、本発明により形成された結晶性ケイ素膜は、それを活性領域として形成される薄膜トランジスタの電界効果移動度が、従来と比較して 2 ～ 3 倍程の大きな向上が見られた。なお、この原因は、解析中であり、よくわかっていないが、幾分かの非晶質領域を残すことで、強光照射の際に、その領域が優先的に溶融し、それらが結晶化領域の良好な結晶成分のみを反映して結晶化されるためであると考えている。

【 0 0 2 4 】

本発明の方法が、特開平 7 - 2 2 1 0 1 7 号公報に記載の方法と異なるのは、次の点である。すなわち、特開平 7 - 2 2 1 0 1 7 号公報の方法では、触媒元素を非晶質ケイ素膜に導入した後、わずかな時間の加熱処理を行い、結晶核のみを形成し、その後、レーザー光を照射して結晶化を行わせている。

【 0 0 2 5 】

これに対し、本発明では、触媒元素を用い、非晶質ケイ素膜の大部分を結晶化する。すなわち、核発生程度では無く、ほとんどの領域をまず触媒元素による結晶化で作ってしまうのであり、この割合が非常に重要なファクターとなる。これについては後述するが、触媒元素により核発生を行った程度でレーザー光を照射するのとは大きく異なる。

【 0 0 2 6 】

また、1 実施形態の半導体装置の製造方法は、絶縁表面を有する基板上に、非晶質ケイ素膜の結晶化を促進する触媒元素を添加する元素添加工程と、

上記触媒元素が添加された基板上に、非晶質ケイ素膜を形成するケイ素膜形成工程と、

上記非晶質ケイ素膜に、加熱処理を施して結晶成長を行わせ、微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存した状態で結晶成長を停止させる第 1 結晶工程と、

上記微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存した状態で結晶成長を停止させたケイ素膜に対して、強光を照射し、さらに結晶化させる第 2 結晶工程とを少なくとも有することを特徴としている。

【 0 0 2 7 】

この 1 実施形態では、絶縁表面を有する基板上に触媒元素を添加し、触媒元素が添加された基板上に非晶質ケイ素膜を形成した後、加熱処理により非晶質ケイ素膜の結晶成長を行わせた。この「絶縁表面を有する基板上」というのは、非晶質ケイ素膜直下の下地を意味しており、ベースコート膜などの絶縁膜が形成されている場合、その膜上に触媒元素を添加するのである。この方法では、非晶質ケイ素膜の下層より触媒元素を導入することになるが、このようにしても請求項 1 と同様の結晶成長が行える。また、この方法では、触媒元素の添加を触媒元素を溶かした溶液によるスピコート法などで行う場合、ケイ素膜表面が疎水性である

のに対し、絶縁膜表面は大抵親水性が高いため、安定した処理が行える。その後、結晶成長に関し、微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存した状態で結晶成長を停止させ、強光を照射して、さらに結晶化させるのは請求項 1 と同様である。

【 0 0 2 8 】

また、他の実施形態は、上記第 1 結晶工程における結晶成長は、

上記元素添加工程において上記非晶質ケイ素膜表面あるいは絶縁表面を有する基板表面に添加される触媒元素の量によって制御されることを特徴としている。

【 0 0 2 9 】

さて、ここで、前記 1 実施形態においては、残存非晶質領域の割合が大きなファクターであるが、これを正確に制御するためには、非晶質ケイ素膜表面あるいは絶縁表面を有する基板表面に添加される触媒元素の量によって制御することが最も望ましい。すなわち、非晶質ケイ素膜に添加する触媒元素の量を加減することで、加熱処理により非晶質ケイ素膜の結晶成長を行わせたときの微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存割合を加減するのである。大切なのは、時間には依存しないことであり、ある一定時間以上加熱処理を継続しても、この方法では、それ以上に結晶成長が進行しない。すなわち、結晶成長に対して必要な触媒元素の量を十分でない状態にすることで、あるところまで結晶成長すると、必要な触媒元素量が不足し、それ以上は時間をかけても結晶成長はもう進まないのである。したがって、時間には左右されず、安定した状態で再現性よく、結晶成長後の残存非晶質領域の割合をコントロールできるのであり、これが本発明にとって大変重要なポイントとなる。また、基板内における温度分布や昇温、降温時の分布などにも全く影響を受けず、面内の均一性が非常に高い。

【 0 0 3 0 】

また、1 実施形態では、上記非晶質ケイ素膜表面あるいは絶縁表面を有する基板表面に添加される触媒元素の量は、表面濃度で $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{13} \text{ atoms / cm}^2$ であることを特徴としている。

【 0 0 3 1 】

触媒元素の添加量をコントロールするに際し、具体的に非晶質ケイ素膜表面あるいは絶縁表面を有する基板表面に添加される触媒元素量としては、表面濃度で

$1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ であることが望ましい。 $1 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ よりも触媒元素の添加量が少なければ、十分な結晶成長が起こらない。また、 $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ よりも多ければ、本発明で利用される範囲内の非晶質ケイ素膜厚(20~60 nm; TFTにおけるオフ電流抑制の要求から決定)において、全面が触媒元素により結晶化されてしまい、非晶質領域が残存しないからである。

【0032】

また、他の実施形態では、上記第1結晶工程後に得られる非晶質領域(未結晶化領域)のケイ素膜全体に対する平面的な面積比が10~50%であることを特徴としている。

【0033】

さて、ここで、本発明のポイントである、触媒元素添加、加熱処理後におけるケイ素膜の非晶質領域の割合は、ケイ素膜全体に対する非晶質領域(未結晶化領域)の平面的な面積比が10~50%であることが望ましい。すなわち、結晶化された領域としては、90~50%の面積比であることが望ましい。これらは、本発明者らが実験により得た値である。

【0034】

なお、特開平7-221017号公報は、本発明における90~50%結晶化したケイ素膜を核発生しただけの膜とは到底言えず、これが本発明の一つの独自性を成す。図5に、この値の根拠となる、本発明者らが実験により得たデータを示す。横軸は、非晶質ケイ素膜に触媒元素を添加、加熱処理後(強光照射前)における非晶質領域の膜全体に対する面積比、縦軸は、そのケイ素膜を強光照射後にTFTの活性領域として形成した場合のTFTの電界効果移動度である。TFTの電界効果移動度は、非晶質領域の面積比が約10%と50%とを境界として大きく変わっていることがわかる。面積比が0%(完全に結晶化された状態)で強光照射を行うのに比べて、面積比が10~50%の状態として強光照射する方が、格段に電界効果移動度が大きい。また、50%より非晶質領域が多くなると、また大きく電界効果移動度が低下している。この50%より大きな範囲では、強光照射のみで結晶化された状態が入り込み、ばらつきが大きくなると共に移動度

が低下する。また、面積比 1 0 0 % が完全な非晶質状態に強光照射し結晶化したときのデーターである。したがって、本発明における非晶質ケイ素膜に触媒元素を添加、加熱処理後、すなわち強光照射前における非晶質領域の膜全体に対する面積比は、少なくとも 1 0 ~ 5 0 % であることが必要である。

【 0 0 3 5 】

また、1 実施形態では、上記第 1 結晶工程後に得られる非晶質領域(未結晶化領域)のケイ素膜全体に対する平面的な面積比が 2 0 ~ 4 0 % であることを特徴としている。

【 0 0 3 6 】

前記より最適な条件としては、上記範囲の中でもさらに 2 0 ~ 4 0 % であることがより望ましい。なぜなら、図 5 から分かるように、この範囲内であれば、電界効果移動度に差は見られず、最も大きな値を取るからである。したがって、触媒元素を添加、加熱処理後(強光照射前)における非晶質領域の割合が少々ばらついても、特性にそのばらつきが現れないことになり、高い移動度を安定して維持することができる条件と言える。

【 0 0 3 7 】

また、他の実施形態では、上記第 1 結晶工程後に得られるケイ素膜は、結晶化領域中に非晶質領域(未結晶化領域)が散在しており、個々の非晶質領域(未結晶化領域)の平面的な大きさは 5 μ m 以下であることを特徴としている。

【 0 0 3 8 】

上述のように、非晶質ケイ素膜に触媒元素を添加し加熱処理した後(強光照射前)のケイ素膜中における非晶質領域の割合は、本発明の重要なファクターであるが、これにプラスして、そのときの個々の非晶質領域(未結晶化領域)の大きさがもう一つの大きなポイントとなる。この段階のケイ素膜は、結晶化領域中に非晶質領域(未結晶化領域)が散在した状態となっている。このときの光学顕微鏡写真を図 7 (A), (B) に示す。図 7 (A), (B) は、マクロ的には、共に、非晶質領域が同程度の割合で残っているのであるが、その分布が大きく異なり、図 7 (A) では、一つの非晶質領域が大きく、図 7 (B) では、一つの非晶質領域が小さいことがわかる。このときの個々の非晶質領域がどのような大きさで残っているかによ

って、本発明の効果は大きく左右される。すなわち、後の強光照射による結晶化で、非晶質領域は優先的に熔融し、それらが結晶化領域の良好な結晶成分のみを反映して結晶化され则认为しているが、残存している非晶質領域の大きさが大きいところでは、結晶化領域の良好な結晶成分を引き継ぐ前に、固化結晶化してしまう。その結果、このようなところは、強光照射のみで結晶化された結晶性ケイ素膜と同様の状態となってしまう。したがって、個々の非晶質領域が大きい場合には、本発明の効果をも十分に引き出すことができず、面内の結晶性ばらつきの大きなケイ素膜になってしまう。この境界が約 $5\mu\text{m}$ であり、加熱処理後(強光照射前)のケイ素は、結晶化領域中に非晶質領域(未結晶化領域)が散在しており、個々の非晶質領域(未結晶化領域)の平面的な大きさは $5\mu\text{m}$ 以下とすることが必要である。 $5\mu\text{m}$ 以下であれば、強光照射の際、その非晶質領域に隣接している結晶化領域の良好な結晶性を反映した状態で、非晶質領域を結晶化することができる。なお、本発明でいう平面的な大きさと言うのは、残存している非晶質領域を例えば長方形あるいはだ円形に例えた場合、短辺(短軸)方向の長さを言い、円と言えば直径を示す。すなわち、両端の結晶化領域間に挟まれた短い方の長さが重要となっている。

【0039】

また、1実施形態では、上記第1結晶工程後に得られるケイ素膜の結晶化領域は、個々の結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の多結晶シリコンで構成されていることを特徴としている。

【0040】

さて、個々の残存非晶質領域を小さくし、基板内において均一に分布させることが重要であることは上述した通りだが、このためには、触媒元素による加熱結晶化の際、その結晶化領域における個々の結晶粒径を小さく形成することが必要不可欠である。具体的には、その結晶化領域は、個々の結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の多結晶シリコンで構成されていることが望ましい。個々の結晶粒径が約 $5\mu\text{m}$ 以下であれば、個々の非晶質領域(未結晶化領域)の大きさも大体 $5\mu\text{m}$ 以下にすることができる。また、この個々の結晶粒は結晶方位や成長方向が異なっており、また、結晶化領域において結晶粒界も一部形成されるが、これらは、半導体素子

特性をばらつかせる大きな要因となる。本発明は、高性能半導体素子を均一性および再現性よく、安定して作製することを目的としている。このばらつきを低減させるには、その個々の結晶粒径を各薄膜トランジスタのチャネル領域のサイズよりも小さくすることが有効であり、結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であれば、通常作られるTFT基板におけるばらつきも許容できる範囲内にある。

【0041】

また、他の実施形態では、上記非晶質ケイ素膜は水素を含有し、その膜中の水素濃度は、3原子%乃至25原子%であることを特徴としている。

【0042】

ここでは、結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下と小さく、個々の残存非晶質領域も $5\mu\text{m}$ 以下と小さいケイ素膜を基板全面にわたり、どのようにして安定して作製するかが課題である。

【0043】

従来、結晶性ケイ素膜は触媒元素により核発生が行われるが、この発明では、核発生率が極めて低く、また一時的にしか核発生を起こさないような、従来の固相成長法とは明確に異なる特異な結晶成長が行われる。このため、各結晶核より成長した結晶粒(通常グレインというが、ここでは同一核より結晶成長した結晶粒内にも、さらに細かなマイクログレインが多数存在しているため、ドメインということにする)は、非常に大きく成長する可能性があり、その粒径は $10\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ にもなる可能性がある。その結果、従来の方法では、図7(A)に示すような状態となる。本発明者らが調べたところ、非晶質ケイ素膜中の水素が結晶形態に大きく影響していることがわかった。すなわち、非晶質ケイ素膜に含まれる水素濃度により、触媒元素を添加し加熱処理して得られる結晶性ケイ素膜の結晶粒径は、大きく劇的に変化するのである。

【0044】

本発明の製造方法では、非晶質ケイ素膜として、水素を含有する非晶質ケイ素膜を用いることで、柱状結晶ネットワーク構造の良好な結晶構造をもつが、個々の結晶粒径は微細な、本発明の目的とする結晶性ケイ素膜が得られる。ここで、重要なのは、水素を含む非晶質ケイ素膜におけるその膜中の水素濃度である。こ

の水素濃度に対して、触媒元素を添加して結晶化させたケイ素膜の結晶粒径は、ある値を境として大きく変化する。図6に、本発明者が実験により得た、初期の非晶質ケイ素膜中の水素濃度と、触媒元素を用いて結晶化された後の結晶性ケイ素膜の結晶粒径との関係を示す。図6において、触媒元素はニッケルを用い、その濃度は、全て同一(添加後表面濃度で $5 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$) に合わせてある。にもかかわらず、図6からわかるように水素濃度がある値以下に低下すると、急激に結晶粒径が大きくなる。この境界の値が約3～5原子%である。

【0045】

図7(A)の光学顕微鏡写真は、水素濃度が3原子%以下の非晶質ケイ素膜を用いたときの加熱処理後の表面状態を撮影したものである。粒径 $30 \mu\text{m}$ を超える非常に大きな結晶粒が見られる。図7(B)は水素濃度が10原子%程度の非晶質ケイ素膜を用いたときの加熱処理後のケイ素膜の表面状態を撮影したものである。同倍率であるが、結晶粒は非常に小さく、光学顕微鏡でその結晶粒径を確認するのは困難である。TEM(透過型電子顕微鏡)による観察では $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度であった。図6のカーブからもわかるように、図7(A)と図7(B)に示す結晶成長状態は、水素濃度の変化の延長上にあるというよりも、完全に成長モードが異なっている。この成長モードが切り換わるしきい値が水素濃度3～5原子%ということになる。水素濃度が、このしきい値以下の場合には、結晶核の発生密度が極めて低下するが、各結晶核よりの成長は大きく、巨大な結晶粒が形成される。水素濃度が、このしきい値以上の場合には、結晶核の発生密度が極めて高くなるが、各結晶核よりの成長は少なく、結晶粒が微細になるのである。双方とも触媒元素の添加濃度により、結晶核の発生密度は変化するが、このモード内での変化であり、どのような触媒元素濃度でも決定的な違いが見られる。

【0046】

このような現象が現れるメカニズムははっきりとはわかっていない。推測の域でしかないが、次のようなメカニズムが考えられる。触媒元素は、非晶質ケイ素膜の結晶化前(昇温途中)に、非晶質ケイ素膜中にすでにメタル状態で拡散しており、これらが膜中で反応しシリサイドを形成した地点で非晶質ケイ素膜の結晶化が生じる。

【0 0 4 7】

低水素濃度の非晶質ケイ素膜では、その結晶核の発生形態から考えても、添加された触媒元素が非晶質ケイ素膜中を移動し、結晶化を引き起こすために、ある量以上の集まりがあちらこちらで点々と形成される。そして、これらが核となり巨大な結晶粒を形成する。したがって、隣り合う核と核の間には触媒元素はほぼ存在しておらず、そこでの新たな核発生は生じない。

【0 0 4 8】

これに対して、非晶質ケイ素膜中に水素が多量に含まれる場合には、水素が触媒元素の移動を防止していると思われ、触媒元素は、添加された元の状態のまま移動することなく、結晶化に寄与する。その結果、基板面内に均一に結晶核が発生し、個々の結晶核における触媒元素量は少ないため、大きく成長することなく、微細な結晶粒が基板全面に形成される。

【0 0 4 9】

以上述べたように、本発明の目的を達するためには、非晶質ケイ素膜として、水素を含有する非晶質ケイ素膜を用い、その膜中の水素濃度は、3原子%以上であることが必要である。対して、水素濃度の上限は、非晶質ケイ素膜の結晶化のための加熱処理において、多量の水素が膜中より離脱することによるケイ素膜の膜はがれを起こさないことが最低限の条件となる。この観点から、水素濃度は25原子%以下であることが望ましい。

【0 0 5 0】

また、1実施形態では、上記水素を含有する非晶質ケイ素膜は、加熱温度400℃以下のプラズマCVD法により作製することを特徴としている。

【0 0 5 1】

このような水素を含有する非晶質ケイ素膜を実際に形成する方法としては、加熱温度400℃以下のプラズマCVD法を用いることが望ましい。加熱温度400℃以下のプラズマCVD法であれば、膜中の水素濃度を上記範囲内で且つほぼ均一に形成することが可能であり、大面積基板に対しても再現性よく適用可能であるからである。

【0 0 5 2】

また、他の実施形態では、上記第 1 結晶工程における加熱処理は、非晶質ケイ素膜自体による結晶核の自然発生が起こらず、触媒元素による結晶核のみが発生し、触媒元素による結晶成長のみが進行するような温度にて行われることを特徴としている。

【 0 0 5 3 】

この非晶質ケイ素膜に触媒元素を添加後、結晶化させるための加熱処理としては、その加熱処理時の温度を、非晶質ケイ素膜自体による結晶核の自然発生が起こらず、触媒元素による結晶核のみが発生し、触媒元素による結晶成長のみが進行するような温度として行う必要がある。本発明は、触媒元素を用い結晶化された領域におけるミクロ的に良好な結晶状態を利用するものであるから、このときの加熱処理温度としては、最低でも触媒元素による結晶核が発生し、触媒元素による結晶成長が進行する温度以上である必要がある。しかし、このときの温度があまりに高いと、非晶質ケイ素膜自体の自然核発生が起こり、結晶成長が始まる。自然発生核は、触媒元素に依存せず、その結晶状態も従来の触媒元素を用いない固相成長により得られた欠陥の多い双晶構造になる。

【 0 0 5 4 】

触媒元素による結晶成長が停止し、残存している非晶質領域でこのような別の低い結晶性の結晶状態が存在すると、本発明の効果を大きく低下させる。なぜなら、後の強光照射の際に、触媒元素により結晶化された領域の結晶性を受け継いで結晶化した領域とは別に、自然な固相成長の結晶状態を受け継いで結晶成長した領域が混在することになるからである。この場合には、当然、半導体装置の性能は低下し、素子間の特性ばらつきも大きくなる。さらに、より加熱温度が高い場合には、加熱処理終了地点で、残すべき非晶質領域が自然固相成長の結晶成長で埋め尽くされ、全面が結晶化された状態となり、本発明の特徴である非晶質領域を残して結晶成長を停止させるという点から完全にはずれてしまう。

【 0 0 5 5 】

また、1 実施形態では、上記第 1 結晶工程における加熱処理の温度を、5 2 0℃乃至 5 7 0℃の範囲に設定したことを特徴としている。

【 0 0 5 6 】

具体的に、触媒元素による結晶成長が起こり始める温度としては、520℃程度であり、非晶質ケイ素膜に触媒元素によらない自然核発生が生じる温度は約570℃である。後者は、非晶質ケイ素膜の膜質にも大きく左右されるが、本発明に有効なプラズマCVD法による非晶質ケイ素膜を考えた場合、ほぼ上記値となる。したがって、非晶質ケイ素膜自体による結晶核の自然発生が起こらず、触媒元素による結晶核のみが発生し、触媒元素による結晶成長のみが進行するような加熱処理温度としては、520℃から570℃の範囲が最も適している。

【0057】

また、他の実施形態では、上記第2結晶工程は、非晶質領域が結晶化領域の結晶性を反映して結晶化されると共に、結晶化領域の元の結晶性が失われないような範囲の強光照射強度で行われることを特徴としている。

【0058】

さて、次に本発明における強光照射工程(第2結晶工程)についてであるが、このときの強光の強度が小さければ、ケイ素膜はほとんど溶融されず、残存非晶質領域が結晶化領域の結晶性を反映して十分に結晶成長されない。また、このときの強光の強度が大きければ、結晶化領域において触媒元素により得られた結晶性が完全に失われ(すなわち、リセットされてしまい)、全面的に従来のレーザー結晶化で得られる結晶性ケイ素膜と同等になってしまう。このため、性能が低下するだけでなく、レーザー結晶化が本来有している不均一性の問題点が発生する。したがって、本発明における強光照射の強度は非常に重要で、非晶質領域が結晶化領域の結晶性を反映して結晶化されると共に、結晶化領域の元の結晶性が失われないような範囲の強度で行われる必要がある。このような範囲内でないと本発明の効果を大きく損なうことになる。

【0059】

また、1実施形態では、上記第2結晶工程は、強光として、波長400nm以下のエキシマレーザー光を用い、ケイ素膜表面に対するエネルギー密度が200~450mJ/cm²となる範囲内で照射を行うことを特徴としている。

【0060】

具体的に使用される強光としては、波長400nm以下のエキシマレーザー光

が最も適している。波長 400 nm 以下であれば、ケイ素膜に対する吸収係数が極めて高く、ガラス基板に熱的ダメージを与えることなく、ケイ素膜のみを瞬時に加熱することができる。また、エキシマレーザー光は、発振出力が大きく、大面積基板を処理するのに適している。その中でも、特に、波長 308 nm の XeCl エキシマレーザー光は出力が大きいので、基板照射時のビームサイズを大きくでき、大面積基板に対応し易く、また、出力も比較的安定しており、量産装置に適用する上で最も望ましい。そして、上記レーザー光を用いて、ケイ素膜表面に対して、上記レーザー光の表面エネルギー密度が $200 \sim 450 \text{ mJ/cm}^2$ となるようにして、照射工程を行うことが望ましい。

【0061】

ここで、レーザー光の表面エネルギー密度が 200 mJ/cm^2 より小さければ、ケイ素膜はほとんど溶融されず、残存非晶質領域が結晶化領域の結晶性を反映して十分に結晶成長されない。また、レーザー光の表面エネルギー密度が 450 mJ/cm^2 よりも大きければ、結晶化領域において触媒元素により得られた結晶性が完全に失われ(すなわちリセットされてしまい)、全面的に従来のレーザー結晶化で得られる結晶性ケイ素膜と同等になってしまう。こうなると、性能が低下するだけでなく、本来レーザー結晶化が有している不均一性の問題点が発生する。すなわち、このエネルギー密度範囲は、上述の非晶質領域が結晶化領域の結晶性を反映して結晶化されると共に、結晶化領域の元の結晶性が失われないような範囲に相当する。

【0062】

また、1実施形態では、上記非晶質ケイ素膜の結晶化を促進する触媒元素として、少なくともニッケル元素を用いることを特徴としている。

【0063】

本発明に利用できる触媒元素の種類としては、Ni, Co, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, In, Sn, Al, Sb がある。これらから選ばれた一種または複数種類の元素であれば、微量で結晶化助長の効果があるが、それらの中でも、特に、Ni を用いた場合に、最も顕著な効果を得ることができる。この理由については、次のようなモデルが考えられる。触媒元素は単独では作用せず、ケイ素膜と結合

し、シリサイド化することで結晶成長に作用する。そのときの結晶構造が、非晶質ケイ素膜結晶化時に一種の鑄型のように作用し、非晶質ケイ素膜の結晶化を促すといったモデルである。Niは、2つのSiとで、シリサイド(NiSi₂)を形成する。このNiSi₂は、螢石型の結晶構造を示し、その結晶構造は、単結晶ケイ素のダイヤモンド構造と非常に類似したものである。しかも、NiSi₂は、その格子定数が5.406 Åであり、結晶シリコンのダイヤモンド構造での格子定数5.430 Åに非常に近い値を持つ。よって、上記NiSi₂は、非晶質ケイ素膜を結晶化させるための鑄型としては最高のものであり、本発明における触媒元素としては、特にNiを用いるのが最も望ましい。

【0064】

また、他の実施形態では、上記第2結晶工程の後、上記ケイ素膜中に残存する触媒元素の大部分を、半導体素子の能動(チャネル)領域となる領域以外の領域に移動させる触媒元素移動工程を有することを特徴としている。

【0065】

本発明においては、触媒元素により非晶質ケイ素膜の結晶化を行うことを大きな特徴としているが、極微量の添加とはいえ、このような金属類の元素が半導体膜中に存在すること自体、あまり好ましいものではない。したがって、触媒元素を非晶質ケイ素膜の結晶化处理に利用した後、上記ケイ素膜中に残存する触媒元素の大部分を、半導体素子の能動(チャネル)領域以外の領域に移動させる工程を加えることがより望ましい。この方法としては、非晶質ケイ素膜を結晶化した後、少なくとも半導体素子を形成する領域以外の領域にリンをイオンドーピングし、600℃程度の加熱処理を行う方法が有効である。このようにすることにより、少なくともシリサイド状態で存在しているニッケルなどは、リンがドーピングされた領域へと移動する。そして、この領域を除去して半導体素子領域を形成すれば良い。この方法では、ケイ素膜中に拡散した全てのニッケルを取り除くことはできないが、ケイ素膜中のニッケル濃度は、その固溶限レベルに大きく低減される。ただし、本工程は、強光照射後に行う必要がある。強光照射前に行うと、本工程の熱処理により、膜全体が触媒元素の効果ではない自然発生の結晶核により結晶化されてしまい、非晶質領域を残存させた状態で強光照射を行うという本

発明の特徴が消されてしまうからである。

【 0 0 6 6 】

【発明の実施の形態】

以下、この発明を図示の実施の形態により詳細に説明する。

【 0 0 6 7 】

〔第 1 の実施の形態〕

この発明の半導体装置の製造方法の第 1 実施形態を説明する。この第 1 実施形態では、ガラス基板上に N 型 T F T を作製する際の工程において、この発明を利用している。この実施形態で作製される T F T は、アクティブマトリクス型の液晶表示装置のドライバー回路や画素部分は勿論、薄膜集積回路を構成する素子としても利用することができる。この実施形態では、それらの代表として、基板上に数十万から数百万の N 型 T F T を特に均一に作製する必要がある液晶表示装置用アクティブマトリクス基板の画素駆動用 T F T を例にとって説明を行う。

【 0 0 6 8 】

この第 1 実施形態で製造するアクティブマトリクス基板上の画素 T F T の平面図を、作製工程に従って、図 1 (A), (B), (C), (D), (E) の順に示す。なお、実際には、上記アクティブマトリクス基板は、前述のように数十万個以上の T F T で構成されるが、この実施形態の図 1 に示す工程では、3 行×4 列の 1 2 個の T F T に簡略している。

【 0 0 6 9 】

また、図 2 (A), (B), (C), (D), (E), (F) に、図 1 における任意の一 T F T の断面を、上記作製工程の進行順に従って示している。

【 0 0 7 0 】

まず、図 2 (A) に示すように、ガラス基板 1 0 1 上に、例えばスパッタリング法によって厚さ 3 0 0 ~ 5 0 0 n m 程度の酸化ケイ素からなる下地膜 1 0 2 を形成する。この酸化ケイ素膜からなる下地膜 1 0 2 は、ガラス基板 1 0 1 からの不純物の拡散を防ぐために設けられる。次に、プラズマ C V D 法によって、厚さ 2 0 ~ 6 0 n m、例えば 3 0 n m の真性 (I 型) の非晶質ケイ素 (a - S i) 膜 1 0 3 を成膜する。このときの基板加熱温度は 4 0 0 ℃ 以下であることが望ましく、こ

の実施形態では、300℃とした。また、CVD装置としては平行平板式のプラズマCVD装置を用い、 SiH_4 ガスと H_2 ガスを材料ガスに用いた。そして、RFパワーのパワー密度を10～100 mW/cm²(例えば80 mW/cm²)と低めに設定し、このときのデポレートは、50 nm/分程度とした。このようにして得られた非晶質ケイ素膜103膜中の水素濃度は、10～15(原子%)であった。

【0071】

次に、非晶質ケイ素(a-Si)膜103表面上に、ニッケル104の微量添加を行う。このニッケル104の微量添加は、ニッケルを溶かした溶液を非晶質ケイ素(a-Si)膜103上に保持し、スピナーにより溶液を基板101上に均一に延ばして乾燥させることにより行った。この第1実施形態では、溶質としては酢酸ニッケルを用い、溶媒としてはエタノールを用い、溶液中のニッケル濃度は1 ppmとなるようにした。このようにして添加された非晶質ケイ素(a-Si)膜103表面上のニッケル濃度を、全反射蛍光X線分析(TRXRF)法により測定すると、 5×10^{12} atoms/cm²程度であった。そして、これを不活性雰囲気下、例えば、窒素雰囲気にて加熱処理を行う。この加熱処理においては、昇温途中に、まず、非晶質ケイ素(a-Si)膜103中の水素離脱処理を行い、その後、さらに、高温で、非晶質ケイ素(a-Si)膜103の結晶化を行った。具体的には、第1ステップの加熱処理として、450～520℃で1～2時間のアニール処理を行い、第2ステップの加熱処理としては、520～570℃で2～8時間のアニール処理を行う。この第1実施形態では、一例として500℃にて1時間の処理を行った後、550℃で4時間の加熱処理を行った。この加熱処理において、非晶質ケイ素(a-Si)膜103の表面に添加されたニッケル104のシリサイド化が起こり、それを核として、非晶質ケイ素(a-Si)膜103の結晶化が進行する。

【0072】

しかし、非晶質ケイ素(a-Si)膜103を全て結晶化するためには、触媒元素の量が不十分であるため、あるところで結晶成長が停止する。570℃以下の温度では、ケイ素膜自体の結晶成長は起こらないので、結晶成長が及ばない未結

晶化領域は、非晶質ケイ素(a-Si)のまま残る。その結果、この実施形態において、550℃で4時間の加熱処理の後に得られるケイ素膜は、非晶質領域と結晶化領域が混在した状態となっている。具体的には、図7(B)に示すような状態が得られる。このときのケイ素膜全体に対する非晶質領域の面積比は、30%程度であった。また、個々の非晶質領域の大きさは、大きいもので2 μ m以下であった。また、結晶化された領域における個々の結晶粒の平均粒径は、1~1.5 μ m程度であった。

【0073】

次に、図2(B)に示すように、レーザー光105を照射することでケイ素膜103をさらに結晶化させ、結晶性ケイ素膜103aを得る。このときのレーザー光としては、XeClエキシマレーザー(波長308nm,パルス幅40nsec)を用いた。このレーザー光の照射条件は、照射時に基板を200~450℃(例えば400℃)に加熱し、エネルギー密度200~450mJ/cm²(例えば350mJ/cm²)で照射した。ビームサイズは、基板101表面で、150mm×1mmの長尺形状となるように成型されており、長尺方向に対して垂直方向に0.05mmのステップ幅で順次走査を行った。すなわち、ケイ素膜103の任意の一点において、計20回のレーザー照射が行われることになる。このレーザー照射により、ケイ素膜中に残存している非晶質領域が優先的に溶融し、結晶化領域の良好な結晶成分のみを反映して膜全体が結晶化される。

【0074】

次に、図2(C)に示すように、結晶性ケイ素膜103a上に、酸化ケイ素膜または窒化ケイ素膜等の絶縁性薄膜を堆積し、パターニングしてマスク106を形成する。この第1実施形態においては、マスク106としては、酸化ケイ素膜を用い、TEOS(テトラ・エトキシ・オルト・シリケート(Tetra Ethoxy Ortho Silicate))を原料とし、酸素とともにRFプラズマCVD法で分解、堆積した。マスク106の厚さは、100nm~400nmであることが望ましく、この実施形態では、上記酸化ケイ素膜の厚さを150nmとした。このときの状態を基板上方より見ると、図1(A)のように、結晶性ケイ素膜103aの一部がマスク106により島状にマスクされた状態となっている。

【0075】

次に、この状態で、図2(C)に示すように、基板101上方よりリン107を全面にイオンドーピングする。このときのリン107のドーピング条件としては、加速電圧を5～10kVとし、ドーズ量を $5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ とした。この工程により、露出している領域の結晶性ケイ素膜103aにリンが注入され、リンドーピングされた結晶性ケイ素領域103bが形成される。一方、マスク106によって覆われている領域の結晶性ケイ素膜103aには、リンはドーピングされない。このときの状態を、基板上方より見ると、図1(A)のような状態となっている。尚、次の工程の図1(B)では、後のTFT素子領域と、マスク106に覆われた領域のケイ素膜103aと、リンが注入された領域103bとの関係を明確にするために、後のTFT活性領域108を示してある。後に形成されるTFT活性領域108は、この段階ではマスク106に完全に覆われた状態になっている。

【0076】

そして、この状態で、これを不活性雰囲気下、例えば窒素雰囲気にて580～650℃の温度で、数時間から数十時間の加熱処理を施す。この第1実施形態では、一例として、600℃にて12時間の加熱処理を行った。この加熱処理において、結晶性ケイ素領域103b中のリンが結晶性ケイ素膜103a中に拡散したニッケル104を引き寄せる。その結果、結晶性ケイ素膜103aの領域におけるニッケル濃度が大幅に低減する。このときの実際の結晶性ケイ素膜103a中のニッケル濃度を二次イオン質量分析法(SIMS)により測定したところ $5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 程度にまで低減されていた。ちなみに、上記工程前の結晶性ケイ素膜103aの膜中ニッケル濃度は $5 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 程度であった。

【0077】

次に、酸化ケイ素膜からなるマスク106を、エッチング除去する。エッチャントとしては、下層のケイ素膜103と十分に選択性のある1:10バッファードフッ酸(BHF)を用い、ウェットエッチングした。

【0078】

その後、不要な部分のケイ素膜 1 0 3 を除去して素子間分離を行う。すなわち、上記工程により、図 1 (B) に示すような配置で、少なくとも 1 0 3 a の領域を用いて、後に T F T の活性領域(ソース/ドレイン領域、チャネル領域)となる島状の結晶性ケイ素膜 1 0 8 が形成され、図 1 (C) および図 2 (D) の状態の基板が得られる。

【 0 0 7 9 】

次に、図 1 (E) に示すように、上記の活性領域となる結晶性ケイ素膜 1 0 8 を覆うように厚さ 2 0 ~ 1 5 0 n m (ここでは 1 0 0 n m) の酸化ケイ素膜をゲート絶縁膜 1 0 9 として成膜する。ここでは、T E O S (テトラ・エトキシ・オルトシリケート (Tetra Ethoxy Ortho Silicate)) を原料とし、酸素とともに基板温度 1 5 0 ~ 6 0 0 ℃ (好ましくは 3 0 0 ~ 4 5 0 ℃) で、R F プラズマ C V D 法で分解、堆積して、上記酸化ケイ素膜を形成した。なお、上記 T E O S を原料として、オゾンガスとともに減圧 C V D 法 (もしくは常圧 C V D 法) によって、基板温度を 3 5 0 ~ 6 0 0 ℃ (好ましくは 4 0 0 ~ 5 5 0 ℃) として上記酸化ケイ素膜を形成してもよい。また、成膜後、ゲート絶縁膜 1 0 9 自身のバルク特性および結晶性ケイ素膜/ゲート絶縁膜の界面特性を向上させるために、不活性ガス雰囲気下で 4 0 0 ~ 6 0 0 ℃ で 1 ~ 4 時間のアニールを行った。

【 0 0 8 0 】

引き続き、スパッタリング法によって、厚さ 4 0 0 ~ 8 0 0 n m (例えば、6 0 0 n m) のアルミニウムを成膜する。そして、アルミニウム膜をパターニングして、ゲート電極 1 1 0 を形成する。さらに、このアルミニウムの電極の表面を陽極酸化して、表面に酸化物層 1 1 1 を形成する。この状態が、図 2 (E) に相当する。ゲート電極 1 1 0 は、平面的にはゲートバスラインを同時構成しており、この状態を平面的に見ると、図 1 (D) に示す状態になっている。上記陽極酸化は、酒石酸が 1 ~ 5 % 含まれたエチレングリコール溶液中で行い、最初、一定電流で 2 2 0 V まで電圧を上げ、その状態で 1 時間保持して終了させる。得られた酸化物層 1 1 1 の厚さは 2 0 0 n m である。なお、この酸化物層 1 1 1 は、後のイオンドーピング工程において、オフセットゲート領域を形成する厚さとなるので、オフセットゲート領域の長さを上記陽極酸化工程で決めることができる。

【0081】

次に、イオンドーピング法によって、ゲート電極 1 1 0 とその周囲の酸化物層 1 1 1 をマスクとして、活性領域に不純物(リン)を注入する。ドーピングガスとして、フォスフィン(PH_3)を用い、加速電圧を 6 0 ~ 9 0 k V (例えば 8 0 k V)、ドーズ量を $1 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (例えば $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) とする。この工程により、不純物が注入された領域 1 1 3 と 1 1 4 は、後に T F T のソース/ドレイン領域となり、ゲート電極 1 1 0 およびその周囲の酸化層 1 1 1 にマスクされ不純物が注入されない領域 1 1 2 は、後に T F T のチャネル領域となる。

【0082】

その後、図 2 (E) に示すように、レーザー光 1 1 5 の照射によってアニールを行い、イオン注入した不純物の活性化を行うと同時に、上記の不純物導入工程で結晶性が劣化した部分の結晶性を改善させる。この際、使用するレーザーとしては、X e C l エキシマレーザー(波長 3 0 8 n m、パルス幅 4 0 n 秒)を用い、エネルギー密度 $150 \sim 400 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $200 \sim 250 \text{ mJ/cm}^2$ で照射を行った。こうして形成された N 型不純物(リン)領域 1 1 3, 1 1 4 のシート抵抗は、 $200 \sim 800 \Omega/\square$ であった。

【0083】

続いて、図 2 (F) に示すように、厚さ 6 0 0 n m 程度の酸化ケイ素膜(あるいは窒化ケイ素膜)を層間絶縁膜 1 1 6 として形成する。酸化ケイ素膜を用いる場合には、T E O S を原料として、これと酸素とのプラズマ C V D 法、もしくはオゾンとの減圧 C V D 法(あるいは常圧 C V D 法)によって形成すれば、段差被覆性に優れた良好な層間絶縁膜 1 1 6 が得られる。また、 SiH_4 と NH_3 を原料ガスとして、プラズマ C V D 法で成膜された窒化ケイ素膜を用いれば、活性領域/ゲート絶縁膜の界面へ水素原子を供給し、T F T 特性を劣化させる不対結合手を低減する効果がある。

【0084】

次に、層間絶縁膜 1 1 6 にコンタクトホールを形成して、金属材料(例えば、窒化チタンとアルミニウムの二層膜)によって、T F T のソース電極配線 1 1 7

を形成する。窒化チタン膜は、アルミニウムが半導体層に拡散するのを防止する目的のバリア膜として設けられる。このTFT 122は、画素電極をスイッチングする素子であるので、もう一方のドレイン電極には、ITOなど透明導電膜からなる画素電極 118 を設ける。すなわち、図 1 (E) において、ソースバスライン 117 を介してビデオ信号が供給され、ゲートバスライン 110 のゲート信号に基づいて画素電極 118 から必要な電荷が書き込まれるのである。そして最後に、1 気圧の水素雰囲気、350℃、1 時間のアニールを行い、図 1 (E)、図 2 (F) に示す TFT 122 を完成させる。さらに必要に応じて、TFT 122 を保護する目的で、TFT 122 上に、窒化ケイ素膜などからなる保護膜を設けてもよい。

【0085】

以上の実施形態にしたがって作製した TFT は、電界効果移動度が $220 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度、閾値電圧が 1.5 V 程度と非常に高性能であるにもかかわらず、基板内での特性ばらつきが、電界効果移動度で $\pm 10\%$ 程度、しきい値電圧で $\pm 0.2 \text{ V}$ 程度(基板として $400 \times 320 \text{ mm}$ のサイズを用い、基板内 30 点測定の結果)と非常に良好であった。また、繰り返し測定やバイアスや温度ストレスによる耐久性試験を行っても、ほとんど特性劣化は見られず、非常に信頼性が高い。また、触媒元素を用いた場合に特に問題となる TFT オフ領域でのリーク電流の増大およびばらつきは、異常点がなく、触媒元素を用いない場合と同等の数 pA 程度にまで低減でき、製造歩留まりを大きく向上させることができた。そして、この実施形態に基づいて作製された液晶表示用アクティブマトリクス基板を実際に点灯評価したところ、従来方法で作製したものに比べて、表示むらが小さく、TFT リークによる画素欠陥も極めて少なく、コントラスト比の高い高表示品位の液晶パネルが得られた。なお、この実施形態による TFT 工程は、アクティブマトリクス基板の画素電極を対象に説明を行ったが、本 TFT は、薄膜集積回路などにも簡単に応用でき、その場合にはゲート電極 110 上にもコンタクトホールを形成し、必要とする配線を施せば良い。

【0086】

〔第 2 の実施の形態〕

次に、図 3 および図 4 を参照して、本発明の第 2 の実施形態を説明する。この第 2 実施形態の製造方法は、アクティブマトリクス型の液晶表示装置の周辺駆動回路や、一般の薄膜集積回路を形成する N T F T と P T F T を相補型に構成した C M O S 構造の回路を、石英ガラス基板上に作製する工程である。

【 0 0 8 7 】

図 3 は、この第 2 実施形態での T F T の作製工程の概要を示す平面図であり、図 4 は、図 3 の A - A ' で切った断面図であり、図 4 (A) → 図 4 (F) の順にしたがって製造工程が順次進行する。

【 0 0 8 8 】

まず、図 4 (A) に示すように、ガラス基板 2 0 1 上に、例えば C V D 法によって厚さ 3 0 0 ~ 5 0 0 n m 程度の酸化ケイ素からなる下地膜 2 0 2 を形成する。そして、下地膜 2 0 2 の表面上に、ニッケル 2 0 4 の微量添加を行う。このニッケル 2 0 4 の微量添加は、ニッケルを溶かした溶液を下地膜 2 0 2 上に保持し、スピナーにより溶液を基板 2 0 1 上に均一に延ばし乾燥させることにより行った。この第 2 実施形態では、溶質としては酢酸ニッケルを用い、溶媒としては水を用い、溶液中のニッケル濃度は 1 0 p p m となるようにした。この第 2 実施形態では、表面が親水性である酸化ケイ素膜からなる下地膜 2 0 2 の表面に、ニッケル溶液をスピン塗布するので、特に注意しなくても安定した処理が可能となる。なお、第 1 実施形態のように、非晶質ケイ素 (a - S i) 膜上に、ニッケル溶液をスピン塗布する場合には、非晶質ケイ素 (a - S i) 膜表面が疎水性であるため、溶媒や非晶質ケイ素 (a - S i) の表面状態に気を付けなければならない。

【 0 0 8 9 】

このようにして添加された下地膜 2 0 2 表面上のニッケル濃度を全反射蛍光 X 線分析 (T R X R F) 法により測定すると、 5×10^{12} a t o m s / c m ² 程度であった。

【 0 0 9 0 】

次に、図 4 (B) に示すように、プラズマ C V D 法によって、厚さ 2 0 ~ 6 0 n m (例えば 3 0 n m) の真性 (I 型) の非晶質ケイ素 (a - S i) 膜 2 0 3 を成膜する。このときの基板加熱温度は 4 0 0 ℃ 以下であることが望ましく、この第 2 実施

形態では、300℃とした。また、CVD装置としては、平行平板式のプラズマCVD装置を用い、 SiH_4 ガスと H_2 ガスを材料ガスに用いた。そして、RFパワーのパワー密度を10～100 mW/cm²(例えば80 mW/cm²)と低めに設定し、このときのデポレートは、50 nm/分程度であった。このようにして得られた非晶質ケイ素膜203膜中の水素濃度は、10～15原子%であった。

【0091】

そして、不活性雰囲気(例えば窒素雰囲気)下にて加熱処理を行う。この加熱処理においては、昇温途中にまず非晶質ケイ素(a-Si)膜203中の水素離脱処理を行い、その後、さらに高温で非晶質ケイ素(a-Si)膜203の結晶化を行った。具体的には、第1ステップの加熱処理として、450～520℃で1～2時間のアニール処理を行い、第2ステップの加熱処理としては、520～570℃で2～8時間のアニール処理を行う。この第2実施形態では、一例として、500℃にて1時間の処理を行った後、550℃で4時間の加熱処理を行った。この加熱処理において、下地膜202表面すなわち非晶質ケイ素(a-Si)膜203下面に存在するニッケル204のシリサイド化が起こり、それを核として非晶質ケイ素(a-Si)膜203の結晶化が進行する。しかし、非晶質ケイ素(a-Si)膜203を全て結晶化するためには、触媒元素の量が不十分であるため、あるところで結晶成長が停止する。570℃以下の温度では、ケイ素膜自体の結晶成長が起こらないので、結晶成長が及ばない未結晶化領域は、非晶質ケイ素(a-Si)のまま残る。その結果、この第2実施形態による550℃で4時間の加熱処理の後に得られるケイ素膜は、非晶質領域と結晶化領域が混在した状態となっている。具体的には、図7(B)に示すような状態が得られる。このときのケイ素膜全体に対する非晶質領域の面積比は、30%程度であった。また、個々の非晶質領域の大きさは、大きいもので2 μm以下であった。また、結晶化された領域における個々の結晶粒の平均粒径は、1～1.5 μm程度であった。

【0092】

次に、図4(B)に示すように、レーザー光205を照射することでケイ素膜203をさらに結晶化させ、結晶性ケイ素膜203aを得る。このときのレーザー光としては、XeClエキシマレーザー(波長308 nm, パルス幅40 nsec

)を用いた。このレーザー光の照射条件は、照射時に基板を $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ (例えば 400°C)に加熱し、エネルギー密度 $200\sim 450\text{ mJ/cm}^2$ 、例えば 350 mJ/cm^2 で照射した。ビームサイズは、基板201表面で $150\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ の長尺形状となるように成型されており、長尺方向に対して垂直方向に 0.05 mm のステップ幅で順次走査を行った。すなわち、ケイ素膜203の任意の一点において、計20回のレーザー照射が行われることになる。このレーザー照射により、ケイ素膜中に残存している非晶質領域が優先的に溶融し、結晶化領域の良好な結晶成分のみを反映して膜全体が結晶化される。

【0093】

次に、図4(C)に示すように、結晶性ケイ素膜203a上に、酸化ケイ素膜または窒化ケイ素膜等の絶縁性薄膜を堆積し、パターニングしてマスク206を形成する。この第2実施形態においては、酸化ケイ素膜を用い、TEOS(Tetra Ethoxy Ortho Silicate)を原料とし、酸素とともにRFプラズマCVD法で分解、堆積して、マスク206を形成した。このマスク206の厚さは、 $100\text{ nm}\sim 400\text{ nm}$ であることが望ましく、この第2実施形態では、上記酸化ケイ素膜の厚さを 150 nm とした。このときの状態を基板上方より見ると、図3に示すように、結晶性ケイ素膜203aの一部がマスク206により島状にマスクされた状態となっている。

【0094】

次に、この状態で、図4(C)に示すように、基板201上方よりリン207を全面にイオンドーピングする。このときのリン207のドーピング条件としては、加速電圧を $5\sim 10\text{ kV}$ とし、ドーズ量を $5\times 10^{15}\sim 1\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ とした。この工程により、露出している領域の結晶性ケイ素膜203aにリンが注入され、リンドーピングされた結晶性ケイ素領域203bが形成される。一方、マスク206によって覆われている領域の結晶性ケイ素膜203aには、リンはドーピングされない。このときの状態を基板上方より見ると、図3に示すような状態になっている。尚、図3では、後のTFT素子領域と、マスク206に覆われた領域のケイ素膜203a、リンが注入された領域203bとの関係を明確にするために、後のTFT活性領域208を示している。後に形成されるTFT活性領域

208は、この段階ではマスク206に完全に覆われた状態となっている。

【0095】

そして、この状態で、この基板を、不活性雰囲気(例えば窒素雰囲気)下にて、580～650℃の温度で数時間から数十時間の加熱処理を施す。この第2実施形態では、一例として600℃にて12時間の加熱処理を行った。この加熱処理において、リンが注入された領域203b中のリンが、結晶性ケイ素膜203a中に拡散したニッケル204を引き寄せる。その結果、ケイ素膜203aの領域におけるニッケル濃度が大幅に低減する。このときの実際の結晶性ケイ素膜203a中のニッケル濃度を二次イオン質量分析法(SIMS)により測定したところ、 $5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 程度にまで低減されていた。

【0096】

次に、マスクとして用いた酸化ケイ素膜206をエッチング除去する。エッチャントとしては、下層のケイ素膜203と十分に選択性のある1:10バッファードフッ酸(BHF)を用い、ウェットエッチングを行った。

【0097】

その後、不要な部分のケイ素膜203を除去して素子間分離を行う。すなわち、上記工程により、図3に示すような配置で、少なくとも結晶性ケイ素膜203aの領域を用いて、後にTFETの活性領域(ソース/ドレイン領域、チャネル領域)となる島状の結晶性ケイ素膜208n, 208pが形成され、図3および図4(D)に示す状態となる。

【0098】

次に、図4(E)に示すように、上記活性領域となる結晶性ケイ素膜208nおよび208pを覆うように厚さ60nmの酸化ケイ素膜をゲート絶縁膜209として成膜する。この第2実施形態では、TEOS(Tetra Ethoxy Ortho Silicate)を原料とし、酸素とともに基板温度150～600℃、好ましくは300～450℃で、RFプラズマCVD法で分解、堆積しゲート絶縁膜209を成膜した。あるいは、TEOSを原料としてオゾンガスとともに減圧CVD法(もしくは常圧CVD法)によって、基板温度を350～600℃(好ましくは400～550℃)として、ゲート絶縁膜209を形成してもよい。このゲート絶縁膜209

の成膜後、ゲート絶縁膜 2 0 9 自身のバルク特性および結晶性ケイ素膜/ゲート絶縁膜の界面特性を向上させるために、不活性ガス雰囲気下で 4 0 0 ~ 6 0 0 °C で 1 ~ 4 時間のアニールを行った。

【 0 0 9 9 】

引き続いて、図 4 (E) に示すように、スパッタリング法によって、厚さ 4 0 0 ~ 8 0 0 nm (例えば 5 0 0 nm) のアルミニウム (0.1 ~ 2 % のシリコンを含む) を成膜し、アルミニウム膜をパターニングして、ゲート電極 2 1 0 n, 2 1 0 p を形成する。

【 0 1 0 0 】

次に、イオンドーピング法によって、活性領域 2 0 8 n, 2 0 8 p にゲート電極 2 1 0 n, 2 1 0 p をマスクとして不純物 (リンおよびホウ素) を注入する。ドーピングガスとして、フォスフィン (PH_3) およびジボラン (B_2H_6) を使い、前者の場合は、加速電圧を 6 0 ~ 9 0 kV (例えば 8 0 kV)、後者の場合は、4 0 kV ~ 8 0 kV (例えば 6 5 kV) とし、ドーズ量は $1 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (例えばリンを $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、ホウ素を $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) とする。このドーピング工程によって、ゲート電極 2 1 0 n, 2 1 0 p によってマスクされ、不純物が注入されない領域は、後に TFT のチャネル領域 2 1 2 n および 2 1 2 p になる。上記ドーピングに際しては、ドーピングが不要な領域をフォトリジストで覆うことによって、それぞれの元素を選択的にドーピングする。この結果、N 型の不純物領域 2 1 3 n と 2 1 4 n、および P 型の不純物領域 2 1 3 p と 2 1 4 p が形成され、図 3 に示すように N チャネル型 TFT 2 2 3 と P チャネル型 TFT 2 2 4 とを形成することができる。

【 0 1 0 1 】

その後、図 4 (E) に示すように、レーザー 2 1 5 の照射によってアニールを行い、イオン注入した不純物の活性化を行う。レーザー光としては、XeCl エキシマレーザー (波長 3 0 8 nm, パルス幅 4 0 ns) を使い、レーザー光の照射条件としては、エネルギー密度 250 mJ/cm^2 で一か所につき 2 0 ショットだけ照射した。

【 0 1 0 2 】

続いて、図4(F)に示すように、厚さ900nmの酸化ケイ素膜を層間絶縁膜216としてプラズマCVD法によって形成し、これにコンタクトホールを形成して、金属材料(例えば、窒化チタンとアルミニウムの二層膜)によってTFTの電極配線219,220,221を形成する。そして最後に、1気圧の水素雰囲気下で、350℃で1時間のアニールを行い、Nチャネル型TFT223とPチャネル型TFT224とを完成させる。さらに必要に応じて、TFT223,224を保護する目的で、TFT上に窒化ケイ素膜などからなる保護膜を設けてもよい。

【0103】

以上の実施形態にしたがって作製したCMOS構造回路において、それぞれのTFTの電界効果移動度は、N型TFTで $210 \sim 250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、P型TFTで $120 \sim 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高く、閾値電圧はN型TFTで1.5V程度、P型TFTで、-2.0V程度と非常に良好な特性を示した。

【0104】

また、従来、触媒元素を用いた際に問題となっていた特性ばらつきが、電界効果移動度で $\pm 10\%$ 程度、しきい値電圧で $\pm 0.2 \text{ V}$ 程度(基板として $400 \times 320 \text{ mm}$ のサイズを用い、基板内30点測定の結果)に抑えることができ、安定した回路特性を示した。

【0105】

以上、本発明に基づく2例の実施形態について具体的に説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0106】

例えば、前述の2例の実施形態においては、ニッケルを導入する方法として、非晶質ケイ素膜表面にニッケル塩を溶かした水溶液を塗布する方法を採用した。しかし、ニッケルの導入方法としては、その他、様々な手法を用いることができる。例えば、ニッケル塩を溶かす溶媒として、SOG(スピノングラス)材料を溶媒として SiO_2 膜より拡散させる方法もあるし、イオンドーピング法により直接導入する方法や、制御は難しいが蒸着法やメッキ法により極薄膜形成する方

法なども利用できる。さらに、結晶化を助長する不純物金属元素としては、ニッケル以外にコバルト、パラジウム、白金、銅、銀、金、インジウム、スズ、アルミニウム、アンチモンを用いても同様の効果が得られる。

【0107】

また、触媒元素により一部結晶化させたケイ素膜を、強光照射により、さらに結晶化させる手段として、波長 308 nm の XeCl エキシマレーザーを用いたが、その他、波長 248 nm の KrF エキシマレーザーや波長 198 nm の ArF エキシマレーザーも同様に有効であるし、これらのパルスレーザー以外に連続発振 Ar レーザーなどでも処理が可能である。また、レーザー光の代わりに赤外光、フラッシュランプを使用して短時間に 1000～1200℃(シリコンモニターの温度)まで上昇させ試料を加熱する、いわゆる RTA(ラピッド・サーマル・アニール(RTP(ラピッド・サーマル・プロセス)とも言う))などのいわゆるレーザー光と同等の強光を用いてもよい。

【0108】

さらに、本発明の応用としては、液晶表示用のアクティブマトリクス型基板以外に、例えば、密着型イメージセンサー、ドライバー内蔵型のサーマルヘッド、有機系 EL 等を発光素子としたドライバー内蔵型の光書き込み素子や表示素子、三次元 IC 等が考えられる。本発明を用いることで、これらの素子の高速化、高解像度化等の高性能化が実現される。さらに、本発明は、上述の実施形態で説明した MOS 型トランジスタに限らず、結晶性半導体を素子材としたバイポーラトランジスタや静電誘導トランジスタをはじめとして幅広く半導体プロセス全般に適用することができる。

【0109】

【発明の効果】

以上より明らかなように、この発明の半導体装置の製造方法は、非晶質ケイ素膜に結晶化を促進する触媒元素を添加し、次に、未結晶化領域が残存した状態で結晶成長を停止させるような加熱処理を行ない、次に、上記未結晶化領域が残存した非晶質ケイ素膜に強光を照射してさらに結晶化させる。

【0110】

この発明によれば、微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存し、結晶化領域を混在した状態で、ケイ素膜に強光を照射し、さらに結晶化させることによって、触媒元素を用いて結晶化されたケイ素膜のミクロ的な結晶性の良さが反映された高品質で均一性に優れた結晶性ケイ素膜を得ることができる。したがって、この発明によれば、高性能でばらつきの少ない半導体装置を歩留まり良く、簡便な方法で作製することができる。

【0111】

また、1実施形態の半導体装置の製造方法は、結晶化を促進する触媒元素が添加された基板上に、非晶質ケイ素膜を形成し、次に、未結晶化領域が残存した状態で結晶成長を停止させるような加熱処理を行ない、次に、上記未結晶化領域が残存した非晶質ケイ素膜に強光を照射してさらに結晶化させる。

【0112】

この1実施形態によれば、非晶質ケイ素膜が形成される前の絶縁表面を有する基板上に、予め結晶化を促進する触媒元素を添加しておくので、特に、触媒元素の添加を、触媒元素を溶かした溶液によるスピンコート法などで行なう場合に、安定した処理が可能になる。なぜならば、ケイ素膜表面が疎水性であるのに対し、絶縁膜の表面は大抵、親水性が高いからである。なお、結晶成長に関し、微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存した状態で結晶成長を停止させ、強光を照射して、さらに結晶化させる点は、前記発明と同様である。

【0113】

また、他の実施形態では、第1結晶工程は、元素添加工程において、非晶質ケイ素膜表面あるいは絶縁膜表面を有する基板表面に添加される触媒元素の量によって制御される。すなわち、非晶質ケイ素膜に添加する触媒元素の量を加減することで、加熱処理により非晶質ケイ素膜の結晶成長を行わせたときの微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存割合を加減するのである。したがって、時間には左右されず、安定した状態で再現性よく、結晶成長後の残存非晶質領域の割合をコントロールできる。また、基板内における温度分布や昇温、降温時の分布などにも全く影響を受けず、面内の均一性が非常に高い。

【0114】

また、1実施形態では、上記非晶質ケイ素膜表面あるいは絶縁表面を有する基板表面に添加される触媒元素の量を、表面濃度で $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{13} \text{ atoms} / \text{cm}^2$ としている。

【0115】

触媒元素の添加量をコントロールするに際し、 $1 \times 10^{12} \text{ atoms} / \text{cm}^2$ よりも触媒元素の添加量が少なければ、十分な結晶成長が起こらない。また、 $1 \times 10^{13} \text{ atoms} / \text{cm}^2$ よりも多ければ、本発明で使用される範囲内の非晶質ケイ素膜厚 (20～60 nm; TFTにおけるオフ電流抑制の要求から決定) において、全面が触媒元素により結晶化されてしまい、非晶質領域が残存しないのである。

【0116】

また、他の実施形態では、上記第1結晶工程後に得られる非晶質領域(未結晶化領域)のケイ素膜全体に対する平面的な面積比が10～50%である。

【0117】

本発明者らの実験によれば、触媒元素添加、加熱処理後におけるケイ素膜の非晶質領域の割合は、ケイ素膜全体に対する非晶質領域(未結晶化領域)の平面的な面積比が10～50%であることがポイントとなる。すなわち、結晶化された領域としては、90～50%の面積比であることが望ましい。これが本発明の一つの独自性を成す。図5に示すように、TFTの電界効果移動度は、非晶質領域の面積比が約10%と50%とを境界として大きく変わっている。面積比が0%(完全に結晶化された状態)で強光照射を行うのに比べて、面積比が10～50%の状態として強光照射する方が、格段に電界効果移動度が大きい。また、50%より非晶質領域が多くなると、また大きく電界効果移動度が低下している。この50%より大きな範囲では、強光照射のみで結晶化された状態が入り込み、ばらつきが大きくなると共に移動度が低下する。

【0118】

また、1実施形態では、上記第1結晶工程後に得られる非晶質領域(未結晶化領域)のケイ素膜全体に対する平面的な面積比が20～40%である。

【0119】

上記範囲の中でもさらに20～40%であることがより望ましい。なぜなら、図5からもわかるように、この範囲内であれば、電界効果移動度に差は見られず、最も大きな値を取るからである。したがって、触媒元素を添加、加熱処理後(強光照射前)における非晶質領域の割合が少々ばらついても、特性にそのばらつきが現れないことになり、高い移動度を安定して維持することができる。

【0120】

また、他の実施形態では、上記第1結晶工程後に得られるケイ素膜は、結晶化領域中に非晶質領域(未結晶化領域)が散在しており、個々の非晶質領域(未結晶化領域)の平面的な大きさは5 μm 以下である。

【0121】

上述のように、非晶質ケイ素膜に触媒元素を添加し加熱処理した後(強光照射前)のケイ素膜中における非晶質領域の割合に加えて、このときの個々の非晶質領域の大きさがもう一つの大きなポイントである。この段階のケイ素膜は、結晶化領域中に非晶質領域が散在した状態となっている。この個々の非晶質領域がどのような大きさで残っているかによって、本発明の効果は大きく左右される。すなわち、後の強光照射による結晶化で、非晶質領域は優先的に溶融し、それらが結晶化領域の良好な結晶成分のみを反映して結晶化されと考えられるのであるが、残存している非晶質領域の大きさが5 μm よりも大きいところでは、結晶化領域の良好な結晶成分を引き継ぐ前に、固化結晶化してしまう。その結果、残存している非晶質領域の大きさが大きいところは、強光照射のみで結晶化された結晶性ケイ素膜と同様の状態になってしまう。したがって、個々の非晶質領域が5 μm よりも大きい場合には、本発明の効果を十分に引き出すことができず、面内の結晶性ばらつきの大きなケイ素膜になってしまう。個々の非晶質領域(未結晶化領域)の平面的な大きさが5 μm 以下であれば、強光照射の際、その非晶質領域に隣接している結晶化領域の良好な結晶性を反映した状態で、非晶質領域を結晶化できる。なお、本発明でいう平面的な大きさと言うのは、残存している非晶質領域を例えば長方形あるいはだ円形に例えた場合、短辺(短軸)方向の長さを言い、円で言えば直径を示す。すなわち、両端の結晶化領域間に挟まれた短い方の長さが重要である。

【0 1 2 2】

また、1実施形態では、上記第1結晶工程後に得られるケイ素膜の結晶化領域は、個々の結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の多結晶シリコンで構成されている。

【0 1 2 3】

さて、個々の残存非晶質領域を小さくし、基板内において均一に分布させることが重要であることは上述した通りだが、このためには、触媒元素による加熱結晶化の際、その結晶化領域における個々の結晶粒径を小さく形成することが必要不可欠である。具体的には、その結晶化領域は、個々の結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の多結晶シリコンで構成されていることが望ましい。個々の結晶粒径が約 $5\mu\text{m}$ 以下であれば、個々の非晶質領域(未結晶化領域)の大きさも大体 $5\mu\text{m}$ 以下にすることができる。また、この個々の結晶粒は結晶方位や成長方向が異なっており、また、結晶化領域において結晶粒界も一部形成されるが、これらは、半導体素子特性をばらつかせる大きな要因となる。本発明は、高性能半導体素子を均一性および再現性よく、安定して作製することを目的としている。このばらつきを低減させるには、その個々の結晶粒径を各薄膜トランジスタのチャネル領域のサイズよりも小さくすることが有効であり、結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であれば、通常作られるTFT基板におけるばらつきも許容できる範囲内にある。

【0 1 2 4】

また、他の実施形態では、上記非晶質ケイ素膜は水素を含有する非晶質ケイ素膜であり、その膜中の水素濃度は、3原子%乃至25原子%である。

【0 1 2 5】

ここでは、結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下と小さく、個々の残存非晶質領域も $5\mu\text{m}$ 以下と小さいケイ素膜を基板全面にわたり、どのようにして安定して作製するかが課題である。この発明では、核発生率が極めて低く、また一時的にしか核発生を起こさないような、従来の固相成長法とは明確に異なる特異な結晶成長が行われる。このため、各結晶核より成長した結晶粒は、非常に大きく成長する可能性があり、その粒径は $10\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ にもなる可能性がある。その結果、従来の方法では、図7(A)に示すような状態となる。本発明者らが調べたところ、非晶質ケイ素膜に含まれる水素濃度により、触媒元素を添加し加熱処理して得られ

る結晶性ケイ素膜の結晶粒径が劇的に変化する。図 6 からわかるように水素濃度がある値以下に低下すると、急激に結晶粒径が大きくなる。この境界の値が約 3 ～ 5 原子%である。水素濃度が、このしきい値以下の場合には、結晶核の発生密度が極めて低下するが、各結晶核よりの成長は大きく、巨大な結晶粒が形成される。水素濃度が、このしきい値以上の場合には、結晶核の発生密度が極めて高くなるが、各結晶核よりの成長は少なく、結晶粒が微細になるのである。双方とも触媒元素の添加濃度により、結晶核の発生密度は変化するが、このモード内での変化であり、どのような触媒元素濃度でも決定的な違いが見られる。一方、水素濃度の上限は、非晶質ケイ素膜の結晶化のための加熱処理において、多量の水素が膜中より離脱することによるケイ素膜の膜はがれを起こさないことが最低限の条件となる。この観点から、水素濃度は 2.5 原子%以下であることが望ましい。

【0 1 2 6】

また、1 実施形態では、上記水素を含有する非晶質ケイ素膜は、加熱温度 400℃以下のプラズマ CVD 法により作製する。

【0 1 2 7】

この加熱温度 400℃以下のプラズマ CVD 法であれば、膜中の水素濃度を上記範囲内で且つほぼ均一に形成することが可能であり、大面積基板に対しても再現性よく適用可能である。

【0 1 2 8】

また、他の実施形態では、上記第 1 結晶工程における加熱処理は、非晶質ケイ素膜自体による結晶核の自然発生が起こらず、触媒元素による結晶核のみが発生し、触媒元素による結晶成長のみが進行するような温度にて行われる。

【0 1 2 9】

本発明は、触媒元素を用い結晶化された領域におけるミクロ的に良好な結晶状態を利用するものであるから、このときの加熱処理温度としては、最低でも触媒元素による結晶核が発生し、触媒元素による結晶成長が進行する温度以上である必要がある。しかし、このときの温度があまりに高いと、非晶質ケイ素膜自体の自然核発生が起こり、結晶成長が始まる。自然発生核は、触媒元素に依存せず、その結晶状態も従来の触媒元素を用いない固相成長により得られた欠陥の多い双

晶構造になる。

【0 1 3 0】

また、1実施形態では、上記加熱処理の温度を、520℃乃至570℃の範囲に設定した。

【0 1 3 1】

具体的に、触媒元素による結晶成長が起こり始める温度としては、520℃程度であり、非晶質ケイ素膜に触媒元素によらない自然核発生が生じる温度は約570℃である。

【0 1 3 2】

また、他の実施形態では、上記第2結晶工程は、非晶質領域が結晶化領域の結晶性を反映して結晶化されると共に、結晶化領域の元の結晶性が失われないような範囲の強光照射強度で行われる。

【0 1 3 3】

さて、次に本発明における強光照射工程(第2結晶工程)についてであるが、このときの強光の強度が小さければ、ケイ素膜はほとんど溶融されず、残存非晶質領域が結晶化領域の結晶性を反映して十分に結晶成長されない。また、このときの強光の強度が大きければ、結晶化領域において触媒元素により得られた結晶性が完全に失われ、全面的に従来のレーザー結晶化で得られる結晶性ケイ素膜と同等になってしまう。したがって、本発明における強光照射の強度は非常に重要で、非晶質領域が結晶化領域の結晶性を反映して結晶化されると共に、結晶化領域の元の結晶性が失われないような範囲の強度で行われる必要がある。

【0 1 3 4】

また、1実施形態では、上記第2結晶工程は、強光として、波長400nm以下のエキシマレーザー光を用い、ケイ素膜表面に対するエネルギー密度が200～450mJ/cm²となる範囲内で照射を行う。

【0 1 3 5】

具体的に使用される強光としては、波長400nm以下のエキシマレーザー光が最も適している。波長400nm以下であれば、ケイ素膜に対する吸収係数が極めて高く、ガラス基板に熱的ダメージを与えることなく、ケイ素膜のみを瞬時

に加熱することができる。また、エキシマレーザー光は、発振出力が大きく、大面積基板を処理するのに適している。その中でも、特に、波長 308 nm の XeCl エキシマレーザー光は出力が大きいため、基板照射時のビームサイズを大きくでき、大面積基板に対応し易く、また、出力も比較的安定しており、量産装置に適用する上で最も望ましい。そして、上記レーザー光を用いて、ケイ素膜表面に対して、上記レーザー光の表面エネルギー密度が $200 \sim 450 \text{ mJ/cm}^2$ となるようにして、照射工程を行うことが望ましい。

【0136】

ここで、レーザー光の表面エネルギー密度が 200 mJ/cm^2 より小さければ、ケイ素膜はほとんど溶融されず、残存非晶質領域が結晶化領域の結晶性を反映して十分に結晶成長されない。また、レーザー光の表面エネルギー密度が 450 mJ/cm^2 よりも大きければ、結晶化領域において触媒元素により得られた結晶性が完全に失われ、全面的に従来のレーザー結晶化で得られる結晶性ケイ素膜と同等になってしまう。こうなると、性能が低下するだけでなく、本来レーザー結晶化が有している不均一性の問題点が発生する。すなわち、このエネルギー密度範囲は、上述の非晶質領域が結晶化領域の結晶性を反映して結晶化されると共に、結晶化領域の元の結晶性が失われないような範囲に相当する。

【0137】

また、他の実施形態では、上記非晶質ケイ素膜の結晶化を促進する触媒元素として、少なくともニッケル元素を用いる。

【0138】

本発明に利用できる触媒元素の種類としては、Ni, Co, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, In, Sn, Al, Sb がある。これらから選ばれた一種または複数種類の元素であれば、微量で結晶化助長の効果があるが、それらの中でも、特に、Ni を用いた場合に、最も顕著な効果を得ることができる。Ni は、2つの Si とで、シリサイド (NiSi_2) を形成する。この NiSi_2 は、螢石型の結晶構造を示し、その結晶構造は、単結晶ケイ素のダイヤモンド構造と非常に類似したものである。しかも、 NiSi_2 は、その格子定数が 5.406 \AA であり、結晶シリコンのダイヤモンド構造での格子定数 5.430 \AA に非常に近い値を持つ。よって

、上記 NiSi_2 は、非晶質ケイ素膜を結晶化させるための鋳型としては最高のものであり、本発明における触媒元素としては、特に Ni を用いるのが最も望ましい。

【0139】

また、1実施形態では、上記第2結晶工程の後、上記ケイ素膜中に残存する触媒元素の大部分を、半導体素子の能動(チャネル)領域となる領域以外の領域に移動させる触媒元素移動工程を有する。

【0140】

本発明においては、触媒元素により非晶質ケイ素膜の結晶化を行うことを大きな特徴としているが、極微量の添加とはいえ、このような金属類の元素が半導体膜中に存在すること自体、あまり好ましいものではない。したがって、触媒元素を非晶質ケイ素膜の結晶化処理に利用した後、上記ケイ素膜中に残存する触媒元素の大部分を、半導体素子の能動(チャネル)領域以外の領域に移動させる工程を加えることがより望ましい。この方法としては、非晶質ケイ素膜を結晶化した後、少なくとも半導体素子を形成する領域以外の領域にリンをイオンドーピングし、600℃程度の加熱処理を行う方法が有効である。このようにすることにより、少なくともシリサイド状態で存在しているニッケルなどは、リンがドーピングされた領域へと移動する。そして、この領域を除去して半導体素子領域を形成すれば良い。この方法では、ケイ素膜中に拡散した全てのニッケルを取り除くことはできないが、ケイ素膜中のニッケル濃度は、その固溶限レベルに大きく低減される。ただし、本工程は、強光照射後に行う必要がある。強光照射前に行うと、本工程の熱処理により、膜全体が触媒元素の効果ではない自然発生の結晶核により結晶化されてしまい、非晶質領域を残存させた状態で強光照射を行うという本発明の特徴が消されてしまうからである。

【0141】

本発明を用いることにより、特性ばらつきの少ない安定した特性の高性能半導体素子を実現でき、さらに、集積度の高い高性能半導体装置が、簡便な製造プロセスにて得られる。また、その製造工程において良品率を大きく向上でき、商品の低コスト化が図れる。特に液晶表示装置においては、アクティブマトリクス基

板に要求される画素スイッチング T F T のスイッチング特性の向上、周辺駆動回路部を構成する T F T に要求される高性能化、高集積化を同時に満足し、同一基板上にアクティブマトリクス部と周辺駆動回路部を構成するドライバモノリシック型アクティブマトリクス基板を実現でき、モジュールのコンパクト化、高性能化、低コスト化を図れる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 (A)～図 1 (E)は、この発明の半導体装置の製造方法の第 1 の実施形態の作製工程を順に示す平面図である。

【図 2】 図 2 (A)～図 2 (F)は、上記第 1 の実施形態の作製工程を順に示す断面図である。

【図 3】 この発明の半導体装置の製造方法の第 2 の実施形態の概要を示す平面図である。

【図 4】 図 4 (A)～図 4 (F)は、上記第 2 の実施形態の作製工程を順に示す断面図である。

【図 5】 残存非晶質領域の面積比と T F T の電界効果移動度との関係を示す特性図である。

【図 6】 a - S i 水素濃度と結晶粒径との関係を示す特性図である。

【図 7】 図 7 (A)は、従来例におけるケイ素膜結晶状態の写真を示し、図 7 (B)は、本発明におけるケイ素膜結晶状態の写真を示す。

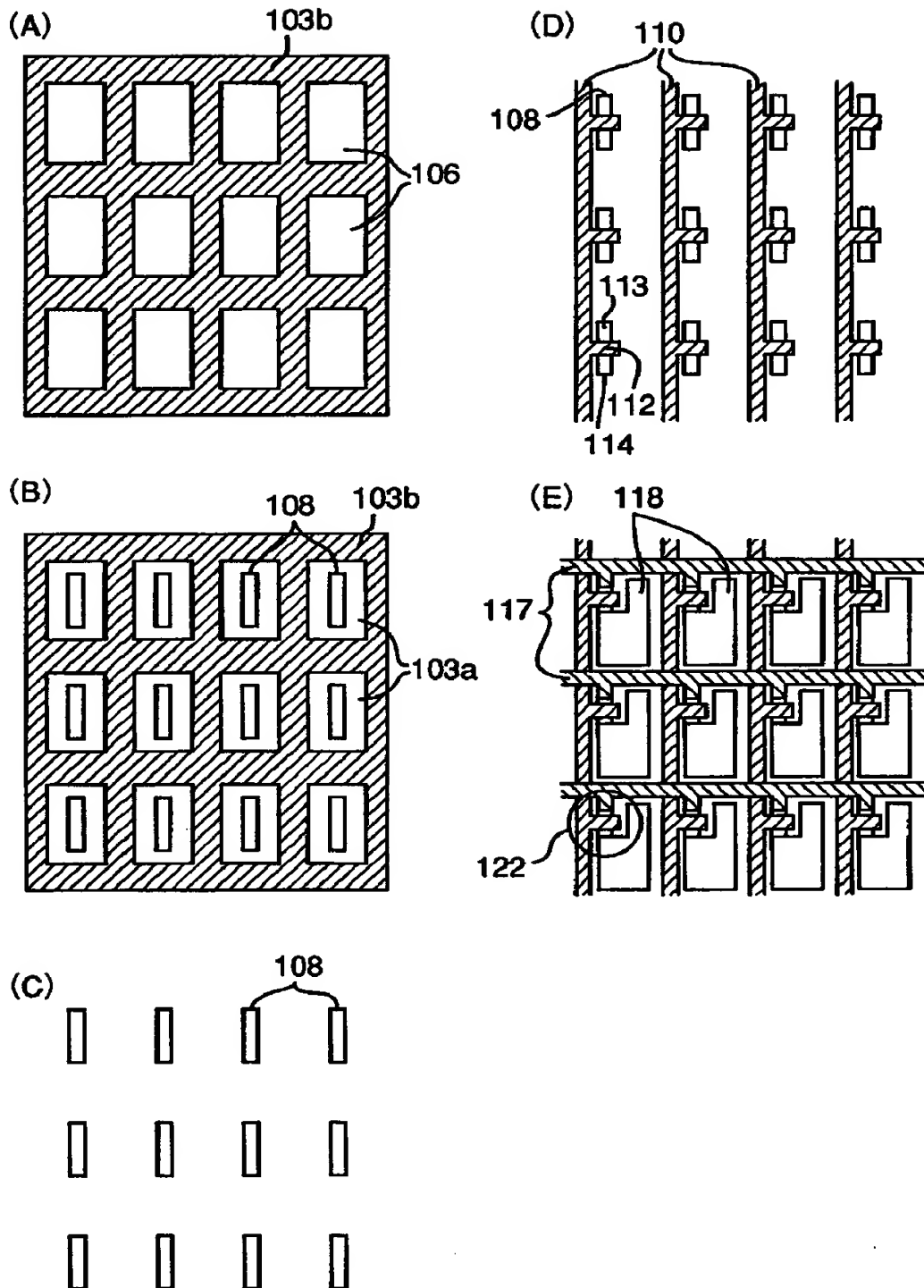
【符号の説明】

1 0 1, 2 0 1…ガラス基板あるいは石英基板、1 0 2…下地膜、
1 0 3, 2 0 3…ケイ素膜、1 0 4, 2 0 4…ニッケル、
1 0 5…レーザー光、1 0 6, 2 0 6…マスク膜、1 0 7, 2 0 7…リン、
1 0 8, 2 0 8…T F T 活性領域(素子領域)、
1 0 9, 2 0 9…ゲート絶縁膜、1 1 0, 2 1 0…ゲート電極/バスライン、
1 1 1…陽極酸化層、1 1 2, 2 1 2…チャネル領域、
1 1 3, 2 1 3…ソース領域、1 1 4, 2 1 4…ドレイン領域、
1 1 5, 2 1 5…レーザー光、1 1 6, 2 1 6…層間絶縁膜、
1 1 7…ソース電極/バスライン、1 1 8…画素電極、

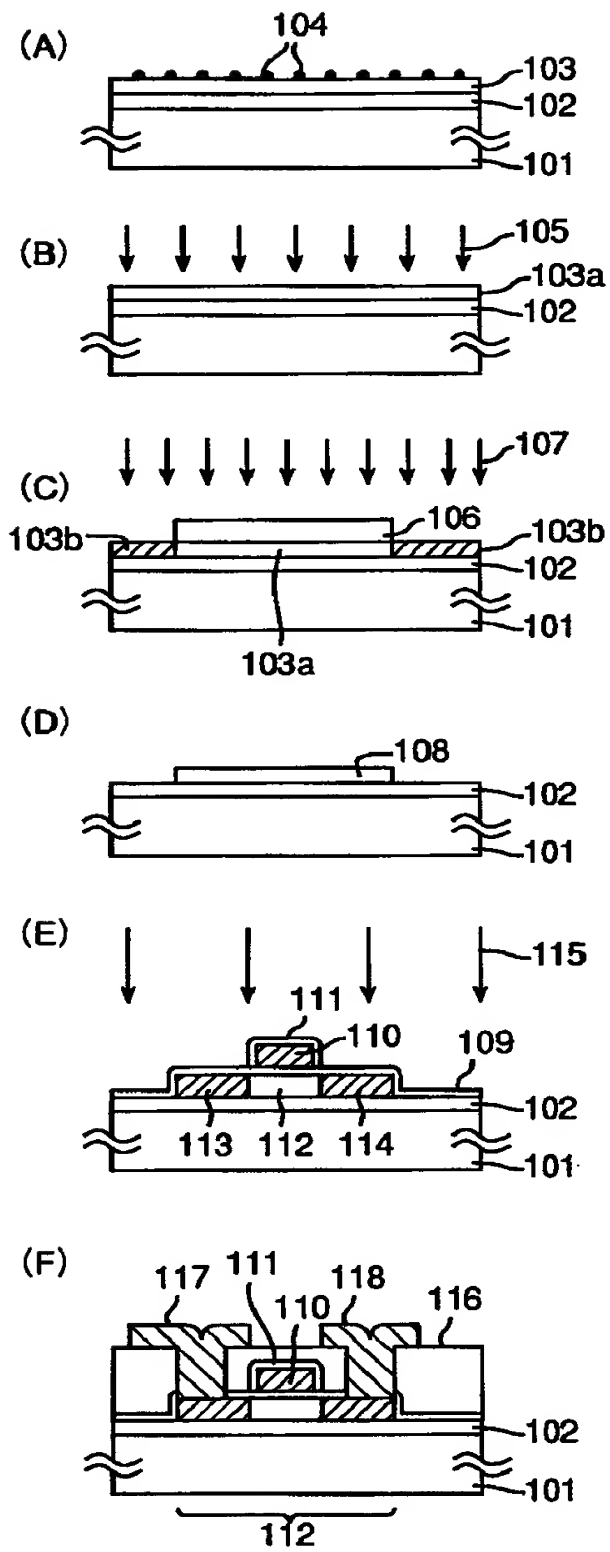
2 1 9, 2 2 0, 2 2 1…電極・配線、1 2 2…画素 T F T、
2 2 3…Nチャンネル型 T F T、2 2 4…Pチャンネル型 T F T。

【書類名】 図面

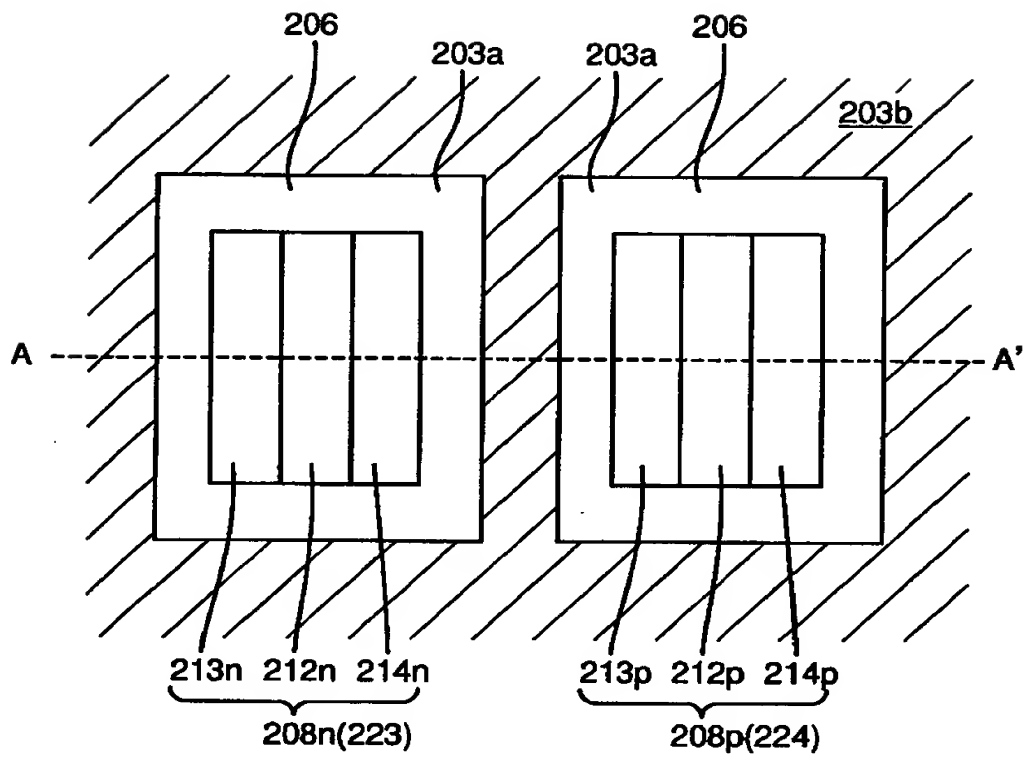
【図 1】



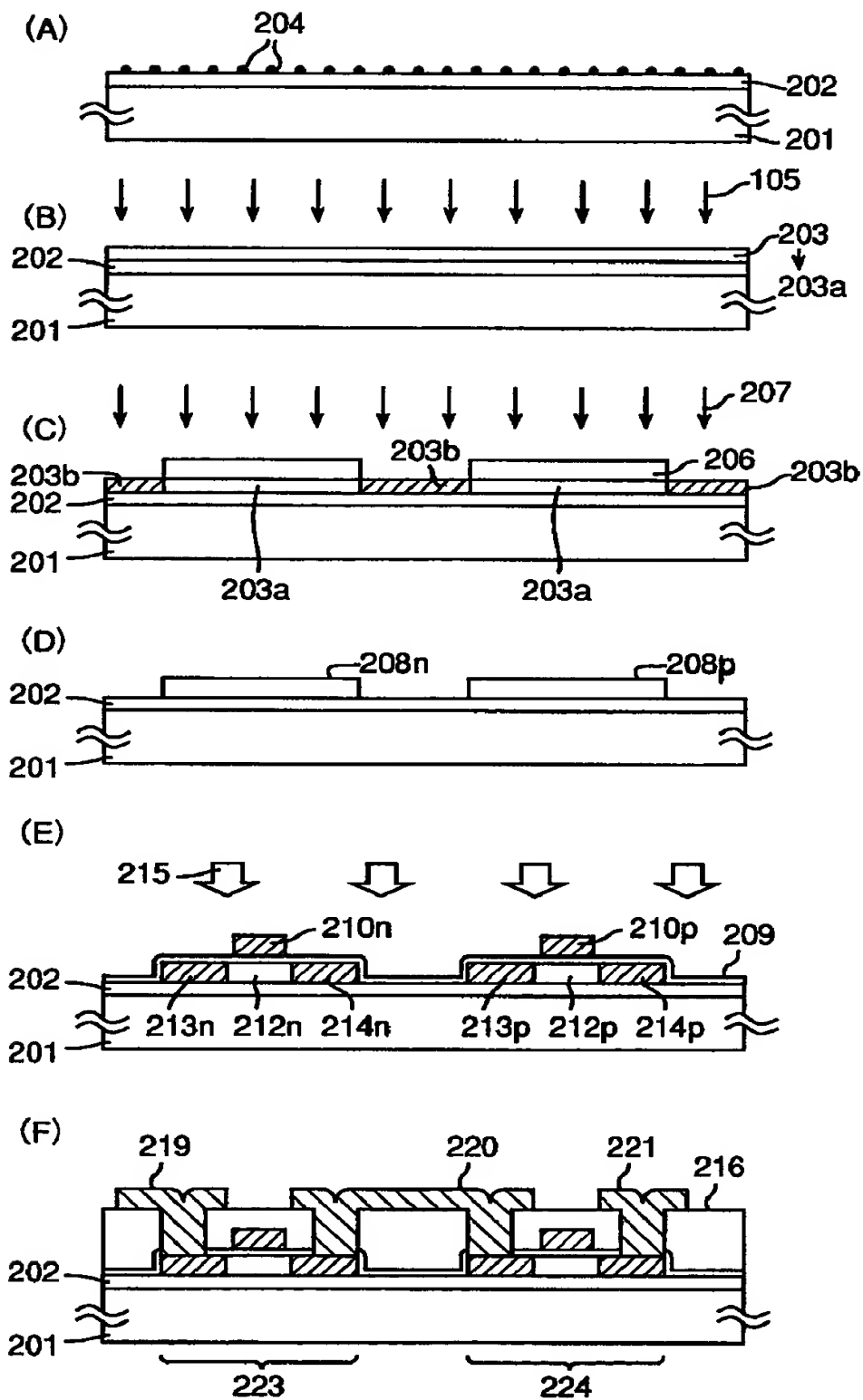
【図 2】



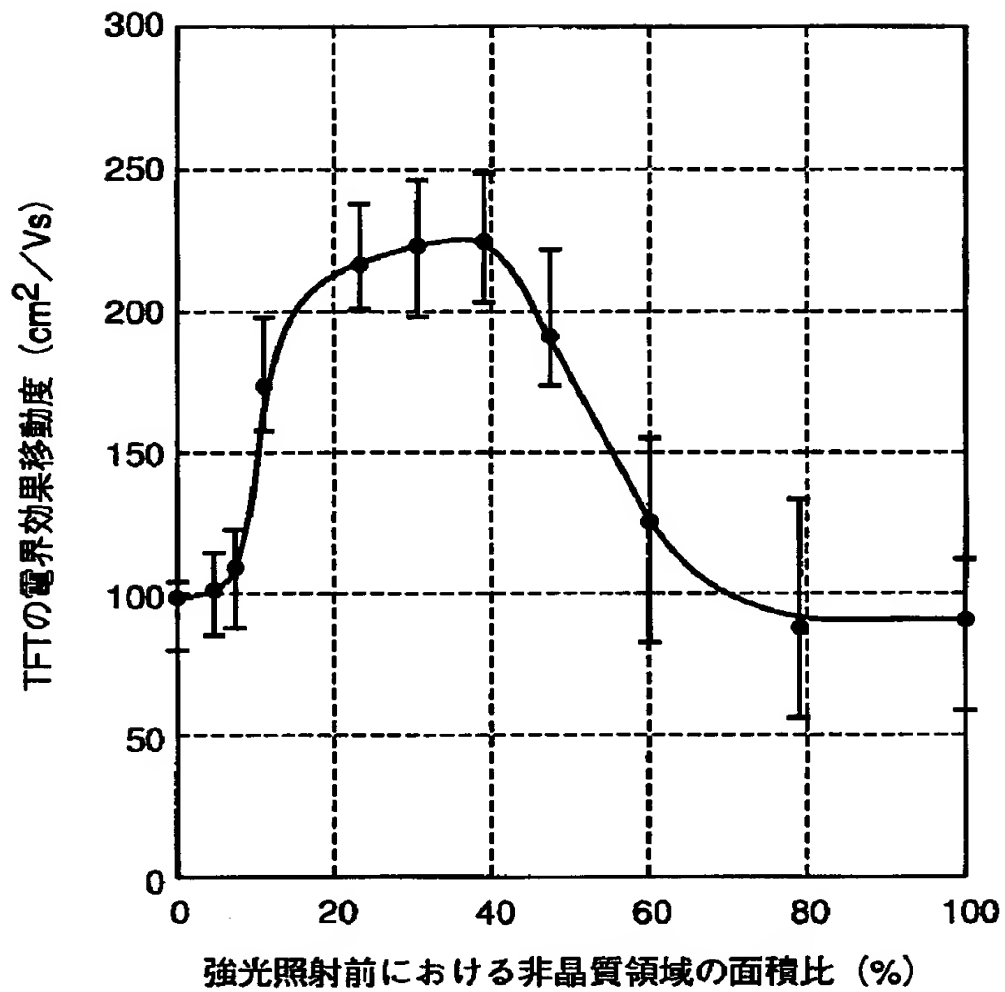
【図 3】



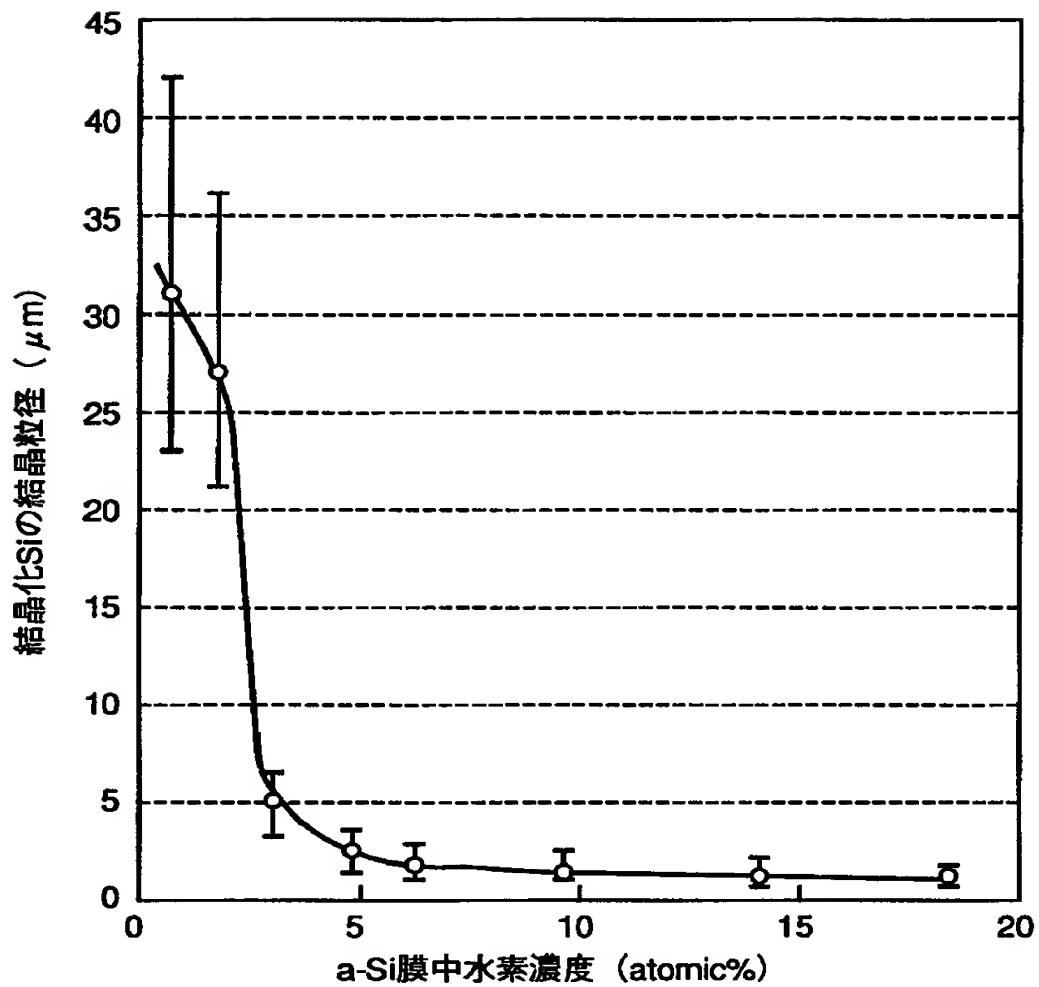
【図 4】



【図 5】

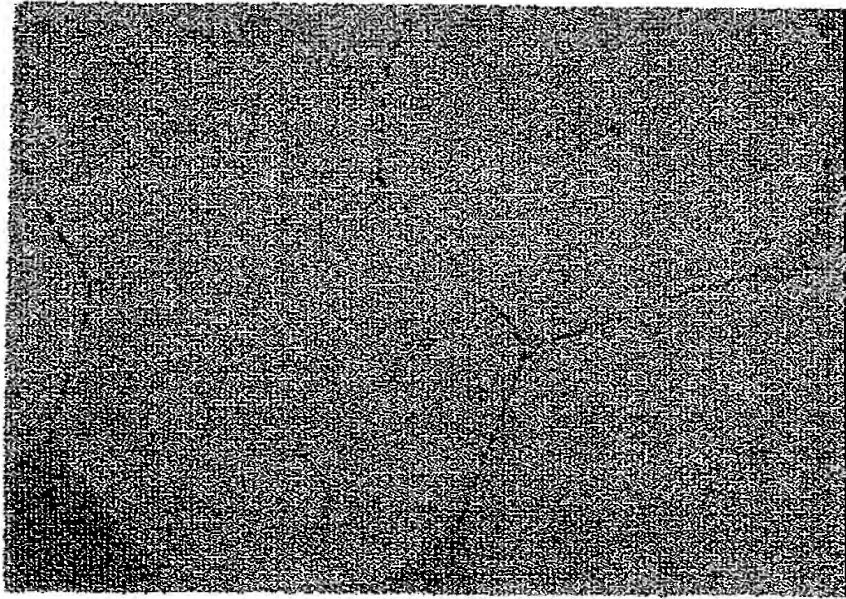


【図 6】



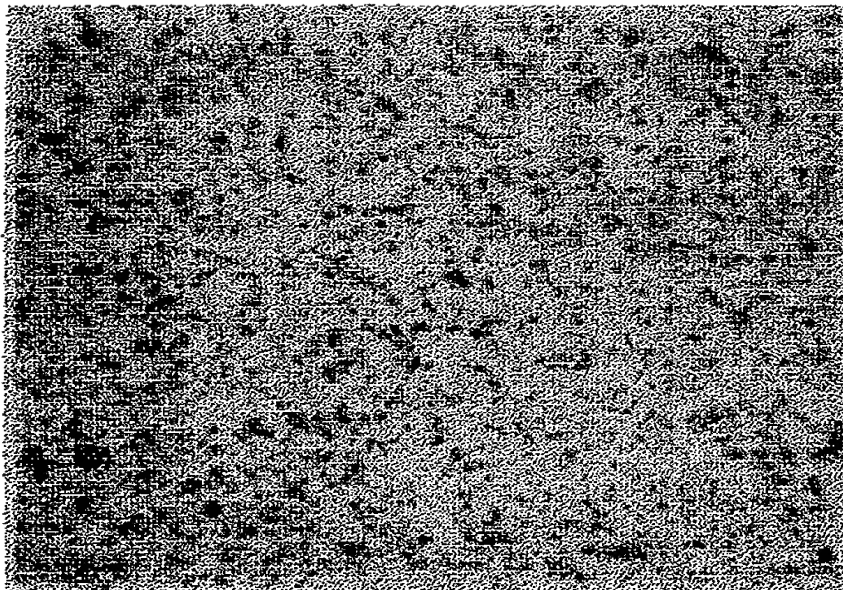
【図 7】

(A)



0 10 20 30 (μm)

(B)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特性ばらつきが少ない安定した特性の高性能半導体素子を実現し、集積度の高い高性能半導体装置を、簡便で高歩留まりな製造プロセスにより得る。

【解決手段】 この半導体装置の製造方法は、絶縁表面を有する基板上に形成された非晶質ケイ素膜 1 0 3 に、その結晶化を促進する触媒元素 N i 1 0 4 を添加する工程と、加熱処理を施し、非晶質ケイ素膜 1 0 3 の結晶成長を行わせ、微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存した状態で結晶成長を停止させる工程と、上記微小な非晶質領域(未結晶化領域)が残存した状態で結晶成長を停止させたケイ素膜に対して、強光(レーザ光) 1 0 5 を照射し、さらに結晶化させる工程とを有する。よって、触媒元素 N i を用いて結晶化されたケイ素膜 1 0 3 a のミクロ的な結晶性の良さが反映された高品質で均一性に優れた結晶性ケイ素膜を得ることができる。

【選択図】 図 1